

Charakterisierung von ultrahochmolekularen Polyolefinen mit Asymmetischer Fluss-Feldflussfraktionierung und Größenausschlusschromatographie

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Tino Otte
aus Halberstadt

Referent:	Prof. Dr. Harald Pasch
Korreferent:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Tag der Einreichung:	19. Februar 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	12. April 2010

Darmstadt 2010

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Pasch recht herzlich für die Überlassung der interessanten Themenstellung danken. Seine stetige Diskussionsbereitschaft sowie die zahlreichen Anregungen haben mit zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. T. Macko, der mir immer wieder einen neuen Blickwinkel auf die zu bearbeitende Problematik ermöglicht hat, wodurch sich viele neuartige Lösungsansätze und Ideen ergaben.

Herrn Dr. R. Brüll sei für seine wertvollen Hinweise und die vielen Möglichkeiten zur Präsentation meiner Arbeit gedankt.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Projekt Nr. 03X2006) sowie der LYONDELL BASELL GmbH danke ich für die finanzielle Förderung dieser Forschungen.

Den Mitarbeitern von Postnova Analytics in Landsberg und den Kollegen von DOW Chemical in Terneuzen sei für die technische Unterstützung meiner Arbeiten gedankt.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitgliedern der Abteilung Analytik am Deutschen Kunststoff-Institut für das angenehme Arbeitsklima sowie die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Diese Arbeit wurde am Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von Prof. Dr. H. Pasch in der Zeit von August 2007 bis Dezember 2009 durchgeführt.

INHALT

I.	Einleitung.....	1
II.	Zielstellung.....	4
III.	Theoretischer Hintergrund.....	7
1.	Synthese von Polyolefinen.....	7
2.	Separationstechniken.....	9
2.1	<i>Größenausschlusschromatographie (SEC).....</i>	<i>9</i>
2.1.1	<i>Trennprinzip.....</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Grenzen der Methode.....</i>	<i>11</i>
2.2.	<i>Feldflussfraktionierung (FFF).....</i>	<i>12</i>
2.2.1	<i>Feldflussfraktionierungstechniken.....</i>	<i>12</i>
2.2.2	<i>Aufbau und Trennprinzip der HT-AF4.....</i>	<i>18</i>
3.	Detektion.....	27
3.1.	<i>Konzentrationsdetektion.....</i>	<i>27</i>
3.1.1	<i>Brechungsindexdetektor (RI).....</i>	<i>27</i>
3.1.2	<i>Infrarotdetektor (IR).....</i>	<i>28</i>
3.1.2	<i>Verdampfender Lichtstreuendetektor (ELSD).....</i>	<i>29</i>
3.2	<i>Molekulargewichtsdetektion.....</i>	<i>30</i>
IV.	Ergebnisse und Diskussion.....	37
1.	Charakterisierung und Optimierung des HT-AF4-Systems	37
1.1	<i>Messungen bei Raumtemperatur.....</i>	<i>37</i>
1.1.1	<i>Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen.....</i>	<i>37</i>
1.1.2	<i>Vergleich verschiedener Membranmaterialien</i>	<i>41</i>
1.1.3	<i>Wirkungsweise des Querflussfeldes</i>	<i>48</i>
1.1.4	<i>Fazit.....</i>	<i>60</i>

1.2	<i>Messungen bei hoher Temperatur</i>	61
1.2.1	<i>Optimierung der Konzentrationsdetektion</i>	61
1.2.2	<i>Optimierung des Querflussprogramms</i>	64
1.2.3	<i>Optimierung der Probenvorbereitung für sehr hochmolekulare Polyolefine</i>	71
1.2.4	<i>Fazit</i>	84
2.	Charakterisierung von Polyethylen	86
2.1	<i>Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für lineares PE</i>	86
2.2	<i>Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für verzweigtes PE</i>	90
2.3	<i>Untersuchung der späten Elution von hohen Molekulargewichten in der HT-SEC</i>	100
2.4	<i>Fazit</i>	109
3.	Charakterisierung von Polypropylen	110
3.1	<i>Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für lineares PP</i>	110
3.2	<i>Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für verzweigtes PP</i>	112
3.3	<i>Fazit</i>	114
V.	Zusammenfassung und Ausblick	115
VI.	Experimenteller Teil	119
1.	Lösungsmittel und Chemikalien	119
2.	Messtechnik	120
VII.	Abkürzungen und Symbole	123
VIII.	Literatur	127

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen in Form von Vorträgen oder als Poster präsentiert:

Veröffentlichungen:

1. F. A. Messaud, R. D. Sanderson, J. R. Runyon, T. Otte, H. Pasch, S. K. R. Williams
“AN OVERVIEW ON FIELD-FLOW FRACTIONATION TECHNIQUES AND THEIR APPLICATIONS IN THE SEPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMERS”
Progress in Polymer Science **2009**, 34 (4), 351.
2. T. Otte, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch
“OPTIMISATION OF AMBIENT AND HIGH TEMPERATURE-ASYMMETRIC FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION WITH DUAL/MULTI-ANGLE LIGHT SCATTERING AND INFRARED/REFRACTIVE INDEX DETECTION”
Journal of Chromatography A **2010**, 1217, 722-730.
3. T. Otte, T. Macko, R. Brüll, H. Pasch
“ULTRA HIGH MOLAR MASS POLYOLEFINS AND THEIR CHARACTERIZATION BY HIGH-TEMPERATURE ASYMMETRICAL FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION”
Polymer Preprints **2010**, im Druck.
4. T. Otte, T. Macko, R. Brüll, H. Pasch, F. J. Stadler, J. Kaschta, F. Becker, M. Buback
“CHARACTERIZATION OF LINEAR AND BRANCHED UHMWPE BY HIGH-TEMPERATURE ASYMMETRICAL FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION AND HIGH-TEMPERATURE SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY”
e-Polymers **2010**, eingereicht.

Vorträge:

1. "ADVANCED CHARACTERIZATION OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYOLEFINS WITH DIFFERENT CHAIN STRUCTURES BY HT-AF4-IR-MALS"
238th American Chemical Society National Meeting & Exposition (*ACS 2009*)
16.-20.08.2009, Washington DC, USA
2. "HIGH TEMPERATURE-ASYMMETRICAL FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION - NEW POSSIBILITIES FOR CHARACTERIZING ULTRAHIGH MOLAR MASS POLYOLEFINS AND OTHER MACROMOLECULES"
3rd Postgraduate Workshop
25.06.2009, Darmstadt, Deutschland

Poster:

1. "CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC POLYMERS USING ASYMMETRICAL FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION"
Microstructural Control in Free-Radical Polymerization (*EGS, European Graduate School Symposium*)
05.-08.10.2008, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland
2. "ANALYSIS AND OPTIMISATION OF SIZE SEPARATION EFFICIENCY AND SIGNAL QUALITY IN HIGH TEMPERATURE ASYMMETRICAL FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION WITH DUAL ANGLE LIGHT SCATTERING, REFRACTIVE INDEX AND ON-LINE INFRARED DETECTION"
Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules (*SCM 4 Symposium*)
28.-30.01.2009, Amsterdam, Niederlande
3. "CHARACTERIZATION OF ULTRAHIGH MOLAR MASS PE BY HT-AF4 COUPLED TO AN ONLINE MULTIDETECTOR SYSTEM"
22nd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (*ISPAC 2009*)
22.-24.06.2009, Zlín, Tschechische Republik

4. "ULTRA HIGH MOLAR MASS POLYOLEFINS AND THEIR CHARACTERIZATION BY HIGH TEMPERATURE ASYMMETRICAL FLOW FIELD FLOW FRACTIONATION"
238th American Chemical Society National Meeting & Exposition (*ACS 2009*)
16.-20.08.2009, Washington DC, USA

5. "CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC POLYMERS USING HIGH TEMPERATURE FLOW FIELD-FLOW FRACTIONATION (HT-AF4) EQUIPPED WITH MULTI ANGLE LIGHT SCATTERING (MALS) DETECTION"
238th American Chemical Society National Meeting & Exposition (*ACS 2009*)
16.-20.08.2009, Washington DC, USA

I. Einleitung

Die industrielle Geschichte der Polyolefine begann wahrscheinlich am 27. März 1933 in den Laboratorien der ICI. Nach der Reaktion von Ethylen mit Benzaldehyd (170°C, 1400 bar) entdeckte R. O. Gibson einen weißen, wachsartigen Belag an der Autoklavenwand. Dieser Belag bestand aus Polyethylen. Anfangs scheiterten die Bemühungen, die unbeabsichtigte Reaktion nachzustellen. Erst im Dezember 1935 konnten 8 g Polyethylen, wiederum durch einen Zufall, hergestellt werden. Ein Autoklav war undicht und die entwichene Menge an Ethylengas wurde durch frisches Material ersetzt, welches zufällig die zum Start der radikalischen Polymerisation notwendige Menge an Sauerstoff enthielt. Am 3. September 1939 lief dann die erste Großproduktion mit 2 t/a an. Anfangs wurde das sog. Hochdruckpolyethylen als Isolationswerkstoff für die neu entwickelte Radartechnik der alliierten Streitkräfte eingesetzt. Nach dem Krieg wurden dann die Neuentwicklungen auf den zivilen Bereich übertragen und der Siegeszug der Polyolefine begann [1-2]. Einen weiteren Schub erhielt die Polyolefin-Produktion nach der Entdeckung des Niederdruckverfahrens zur Herstellung von Polyethylen durch K. Ziegler (Mühlheim/Ruhr) im Jahr 1953. G. Natta (Mailand) fand anschließend, auf der Basis von Zieglers Arbeiten, Wege zu Polymerisation der höheren α -Olefine mittels spezifischer Katalysatoren, wie z.B. die stereoregulierte Polymerisation von Propylen oder Buten. Die Produktion von Polyolefinen ist in den Jahrzehnten von 1 Mio. Tonnen auf ca. 150 Mio. Tonnen jährlich angewachsen (Stand 2000) [2]. Heute sind Polyolefine aus dem täglichen Leben nicht mehr weg zu denken. Viele der uns umgebenden Dinge sind aus diesem Material, das Spektrum reicht dabei von Artikeln des täglichen Bedarfs, wie z.B. Zahnbürsten, Kleidung oder Verpackungen, bis hin zu Hitech-Anwendungen. Eine relativ junge Produktparte stellen vor allem die ultrahochmolekularen Polyolefine dar. Diese Materialien zeichnet sich durch ein sehr hohes Molekulargewicht der enthaltenen Makromolekülketten aus ($> 10^6$ g/mol). Daraus ergeben sich ausgezeichnete Eigenschaften wie z.B. hervorragende Verschleißfestigkeit, extreme Schlagzähigkeit, Antihaf- und Selbstschmierungseigenschaften sowie sehr hohe mechanische Stabilität selbst bei Tiefsttemperaturen. Die Materialpreise liegen weit unter denen anderer Hochleistungskunststoffe mit ähnlichen Eigenschaften. Der größte Vorteil gegenüber konventionellen Metallwerkstoffen ist das extrem niedrige spezifische Gewicht [3]. Anwendung finden die ultrahochmolekularen Polyolefine vor allem in Förderanlagen für Schüttgüter, Verarbeitungsanlagen in der chemischen Industrie und im Bergbau, aber auch in Sport- und Freizeitgeräten, Fahrzeugen oder kraftübertragenden Bauteilen [4]. Ebenfalls ein

großer Markt ist die Anwendung als Faser z.B. in schusssicheren Panzerungen [5]. Im medizinischen Bereich werden z.B. künstliche Hüft- und Kniegelenke aus UHM-PE gefertigt [6], wobei hier zusätzlich die biologische Inertheit des Materials von Vorteil ist [7] (siehe Abb. I.1).



Abb. I.1: Anwendungsbeispiele für UHM-PE in Schutzwesten [8] und als Beschichtung für orthopädische Implantate [9-11]

Die besonderen Eigenschaften führen dazu, dass die Reibung und Abnutzung bei UHM-PE-Implantaten viel geringer ist als bei herkömmlichen Prothesen aus Metall. Aufgrund der besonderen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Material ergeben sich besondere Probleme bei der Verarbeitung des Rohstoffes. Reiner UHM-Kunststoff hat eine hohe Viskosität und kann somit nicht mit den üblichen Verfahren für thermoplastische Kunststoffe, wie z.B. Spritzguss oder Blasextrusion, verarbeitet werden. Gängige Methoden zur Umformung sind z.B. Formpressen oder Ramextrusion [12], wobei die Kunststoffpartikel unter hohem Druck verschmelzen. Hierbei kommt es jedoch häufig zu Verschmelzungsdefekten und Hohlraumbildung, welche teilweise zum Versagen des Materials in der späteren Anwendung führen können [13]. Ursache für die hohe Viskosität während der Verarbeitung ist neben dem hohen Molekulargewicht auch der Syntheseweg. Das Material wird in einem Slurry-Prozess unter Verwendung eines heterogenen Katalysatorsystems hergestellt. Lösungsmittel sind meist aliphatische Kohlenwasserstoffe wie *n*-Hexan; die Reaktionstemperatur liegt relativ hoch bei 60-100°C [14]. Daher ist die Kristallisationsgeschwindigkeit verlangsamt, was zu einer großen Zahl von verschlauften Polymerketten führt. Es bilden sich große Partikel aus, welche jeweils aus zahlreichen Makromolekülen bestehen. Während der anschließenden Verarbeitung können diese Ketten dann nicht genug migrieren, um eine homoge Einheit zu bilden und es kommt zu den beschriebenen Fehlstellen. Es existieren zahlreiche Ansätze, um die Verarbeitungsprobleme zu verringern. Am häufigsten wird versucht, die Viskosität herabzusetzen. So sollen auch

andere Verarbeitungsmethoden, wie z.B. Spritzguss, ermöglicht werden. Die Strategien reichen hierbei von der Beimischung von niedermolekularerem Material [15], über die Integration von Langkettenverzweigungen [16], bis hin zur Verwendung verschiedenster Füllpartikel [17-19]. Um die Verarbeitungseigenschaften der Polymere gut einstellen zu können sowie zur Beurteilung der Qualität von Rohprodukten, aber auch zum besseren Verständnis des Syntheseprozesses, ist eine umfassende molekulare Analytik notwendig [20-21].

II. Zielstellung

Die korrekte Bestimmung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei Polyolefinen setzt die exakte Kenntnis verschiedenster Kennwerte voraus. Eigenschaften werden durch viele unterschiedliche Parameter bestimmt. Hierzu zählen im Wesentlichen die Mittelwerte und Verteilungskurven von Molekulargewicht, Trägheitsradius und Verzweigungsgrad. Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts wird bei Polyolefinen vielfach die Viskosimetrie in verdünnter Lösung eingesetzt [23-26]. Diese Analysemethode liefert allerdings nur den Viskositätsmittelwert der Molmasse M_η . Der Gewichtsmittelwert M_w , die Verteilungsbreite (Polydispersität M_w/M_n) und die Form der Molekulargewichtsverteilung können jedoch durch diese Methode nicht bestimmt werden. Eine bessere Methode zur Charakterisierung der Kettenlängen und -strukturen von Polyolefinen stellt die HT-SEC dar [27-29]. Bei dieser häufig verwendeten Methode wird das Polymer in Lösungsmitteln wie 1,2,4-Trichlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol bei 130-145°C gelöst und in eine, mit porösen Partikeln gefüllte, Säule injiziert [30-34]. Es kommt zur Auftrennung der Makromoleküle nach dem hydrodynamischen Volumen. Die Erfassung der separierten Moleküle erfolgt über Konzentrations- oder molmassenselektive Detektoren. Für den mittleren Molekulargewichtsbereich bis 10^6 g/mol und für lineare bis schwach verzweigte Polymerketten liefert diese Methode, bei Verwendung der entsprechenden Detektionstechnologie, die Molekulargewichts- und Radienverteilung mit den zugehörigen Mittelwerten sowie Informationen über das Ausmaß der vorhandenen Langkettenverzweigungen und deren Verteilung über das Molekulargewicht [35-37].

Die HT-SEC ist jedoch bei Polyolefinen, die hochmolekulare Anteile oder sehr viele Langkettenverzweigungen enthalten, mit gravierenden Problemen verbunden. Bei der Passage des SEC-Systems sind die Makromoleküle starken Scherkräften ausgesetzt, wodurch es zu einem partiellen Molekulargewichtsabbau kommt [30, 38-44]. Der Molekulargewichtsabbau hängt von verschiedenen Parametern ab, dabei hat die Flussrate den größten Einfluss. Eine Folge der Abbauvorgänge sind zu niedrige Massenmittelwerte und verfälschte Verteilungskurven. Ein weiteres höchst problematisches Phänomen ist die sog. unnatürlich späte Elution von Makromolekülen mit hohem Molekulargewicht und Trägheitsradius. Die reguläre Auftrennung in der SEC erfolgt nach abnehmendem Molekulargewicht und Radius mit steigendem Elutionsvolumen. Vor allem für Polymerproben mit verzweigten oder teilvernetzten Anteilen wird jedoch häufig von einem Wiederansteigen der Molekulargewichte und Trägheitsradien bei hohen Elutionszeiten berichtet [45-53]. Die

Ursachen für dieses Phänomen sind noch weitgehend unbekannt. Häufig wird eine verstärkte Wechselwirkung zwischen dem verzweigten Polymer und der stationären Phase in der SEC-Säule vermutet. Die späte Elution führt zu Fehlern bei der Verzweigungsberechnung und zu Problemen bei der Ermittlung der differentiellen Molekulargewichtsverteilung. Für ultrahochmolekulare und stark verzweigte Polyolefine können aus den genannten Gründen sowohl die Molekulargewichts- und Radiendaten, als auch der Verzweigungsgrad nicht korrekt mit der HT-SEC bestimmt werden. Ohne die erforderlichen Strukturdaten ist eine Vorhersage der physikalischen Grundeigenschaften des Materials nicht möglich. Aus diesem Grund muss eine andersartige Separationstechnologie für ultrahochmolekulare bzw. hoch verzweigte Polyolefine zur korrekten Charakterisierung verwendet werden.

1966 wurde von J. C. Giddings die Feldflussfraktionierung (FFF) entwickelt [54]. Bei dieser Methode handelt es sich um eine chromatographische Trenntechnik, in der statt einer stationären Phase ein externes Trennfeld zur Separation der Moleküle führt. Das zur Trennung eingesetzte Kraftfeld kann unterschiedlichsten Ursprungs sein, so werden z.B. elektrische [55], thermische [56] Fluss- [57] oder Zentrifugalkraftfelder [58] eingesetzt. Nach der erfolgreichen Kopplung dieser neuartigen Trenntechnik mit molmassensensitiven Detektoren [59-60] kam es zu einem verstärkten Einsatz der FFF in den verschiedensten analytischen Bereichen. Aufgrund der fehlenden stationären Phase erlaubt die FFF eine Separation bei sehr geringer Scherbelastung, wodurch diese Technologie zumeist zur Analyse sehr großer oder sehr instabiler Strukturen, wie z.B. Proteine oder Aggregate, eingesetzt wird. Außerdem ist bei der FFF die Gefahr einer Co-Elution von großen und kleinen Makromolekülen viel geringer als in der SEC, da keine stationäre Phase existiert, welche mit den Polymerketten ungewollt wechselwirken könnte. So wurden in der Vergangenheit verschiedenartige biologische Strukturen, wie z.B. Proteine [61] oder Vesikel [62], aber auch Nano- [63] und Mikropartikel [64] sowie zahlreiche synthetische Polymere, wie z.B. Polystyrol [65], Styrol-Butadien-Kautschuk [66] oder Polyacrylamid [67], erfolgreich mittels FFF separiert. Eine erste Anwendung der FFF bei hoher Temperatur wurde von Miller und Giddings bereits 1998 veröffentlicht [68]. Hierbei wurde allerdings PS in Xylol fraktioniert. Die Möglichkeit einer Auftrennung von PE wurde zwar genannt, die zugehörigen Daten jedoch nie veröffentlicht. Die bisher einzige Anwendung der HT-AF4 zur Separation von PE bei hoher Temperatur wurde 2007 von Mes et. al. veröffentlicht [69]. Bei diesem erstmalig erfolgreichen Einsatz der HT-AF4 zur Separation von Polyethylen zeigen sich neben den beschriebenen Vorteilen, wie z.B. ein reduzierter Molekulargewichtsabbau und fehlende Co-Elution von Makromolekülen mit unterschiedlichem Molekulargewicht, auch zahlreiche

neuartige Probleme, welche hauptsächlich auf die besonderen Einsatzbedingungen bei hoher Temperatur zurückzuführen sind. Die publizierten Arbeiten geben jedoch lediglich einen groben Überblick über die Möglichkeiten der Methode. Es wurden kaum quantitative Vergleiche zwischen den Messergebnissen aus der klassischen HT-SEC und der HT-AF4 angestellt, wodurch sich nur ein sehr unvollständiges Bild der Anwendbarkeit von HT-AF4 für Polyolefine ergibt.

Grundlage dieser Arbeit soll es daher sein, die bisher nur unzureichend getesteten Möglichkeiten der HT-AF4 systematisch zu untersuchen und mit bekannten Trenntechniken, wie etwa der SEC oder AF4 unter Raumtemperaturbedingungen, zu vergleichen. Nach umfassender Charakterisierung und Optimierung der Fraktionierung bei Umgebungstemperatur, sollen anschließend die Besonderheiten der Hochtemperaturanalyse intensiv untersucht werden, um eine optimale Methode zur Separation von Polyolefinen mittels HT-AF4 zu entwickeln. Dabei muss die korrekte Trennung anhand von gut charakterisierten Referenzmaterialien mit bekannter Struktur abgesichert werden. Aufbauend auf diesen grundlegenden Ergebnissen wird anschließend die Probenvorbereitung und Fraktionierung von ultrahochmolekularem und stark verzweigtem Polyolefinmaterial getestet und optimiert. Ein abschließender Vergleich mit den Ergebnissen aus der konventionellen Hochtemperaturanalytik soll dann das maximale Leistungspotential der Methodik bezüglich der Analyse von Extremproben aufzeigen. Das wahre Ausmaß der zusätzlichen Informationen aus der HT-AF4-Analyse gegenüber der herkömmlichen HT-SEC spielt wirtschaftlich eine extrem wichtige Rolle, da es die Entwicklung von qualitativ hochwertigeren Polyolefinrohstoffen ermöglicht und somit einen deutlichen Wettbewerbsvorteil darstellt. Grundlagenuntersuchungen führen häufig zu unerwarteten Ergebnissen, daher sollen während des Entwicklungsprozesses auch die Möglichkeiten neuartiger Anwendungen der HT-AF4 geprüft werden. Neben der Methodenentwicklung steht die Quantifizierung des Ausmaßes der Verfälschung von Messergebnissen bei der konventionellen HT-SEC-Analyse im Fokus. Neben der Evaluierung der neuartigen Trenntechnik sollen auch die Ursachen für problematische Effekte in der HT-SEC, wie z.B. die Scherdegradation von Polymermolekülen und die abnormal späte Elution großer Teilchen, näher erforscht werden.

III. Theoretischer Hintergrund

1. Synthese von Polyolefinen

Als Polyolefine werden im Allgemeinen die Polymerisate von einfach ungesättigten Alkenen mit der Summenformel C_nH_{2n} bezeichnet. Es handelt sich um teilkristalline Thermoplasten, welche sich leicht verarbeiten lassen. Sie weisen meist eine hohe chemische Beständigkeit und gute elektrische Isolationseigenschaften auf. Die wichtigsten technischen Polyolefinprodukte sind Polyethylen und Polypropylen, benannt nach den jeweiligen Monomeren Ethylen und Propylen. Beim Polyethylen gibt es drei wesentliche Unterarten, welche nach der jeweiligen spezifischen Dichte benannt sind. Das LDPE (low density polyethylene) wird mit dem sog. Hochdruckverfahren hergestellt, dabei wird gasförmiges Ethylen, unter Anwesenheit von Sauerstoffspuren als Initiator, radikalisch bei Drücken von 1500 bis 2000 bar und Temperaturen um 200°C umgesetzt. Das resultierende Polymer ist meist hoch verzweigt und weist sowohl Langketten- als auch Kurzkettenverzweigungen auf, welche für die niedrige Dichte von ca. 900 kg/m³ verantwortlich sind [1-2]. Das HDPE (high density polyethylene) wird im Niederdruckverfahren gewonnen. Die Reaktion kann in der Gasphase oder in Lösung durchgeführt werden. Reaktionszentrum ist die Grenzfläche eines heterogenen Ziegler- (Titanhalogenide, Titanester, Aluminiumalkyle) oder Phillipskatalysators (Chromoxid). Die Ethylenmoleküle werden zwischen fertiger Polymerkette und dem aktiven Zentrum eingeschoben (siehe Abb. III.1) [70].

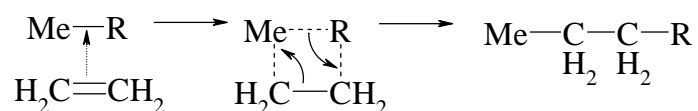


Abb. III.1: Schematische Darstellung der Insertionsreaktion eines Olefin-Monomers in die Metall-Kohlenstoffbindung bei der Ziegler-Katalyse (Me = Übergangsmetall, R = Alkylrest)

Das Zieglerverfahren wird bei Drücken von 1-50 bar und bei Temperaturen von 20-150°C, das Philipsverfahren bei 30-40 bar und 85-180°C realisiert [1-2]. Das LLDPE (linear low density polyethylene) liegt mit seiner Dichte in etwa auf dem Niveau des LDPE. Jedoch gibt es nur Kurzkettenverzweigungen, welche zur gezielten Einstellung der Kristallinität genutzt werden. Die Kurzkettenverzweigungen realisiert man meist durch den gezielten Einbau von α -olefinischen Comonomeren. Die Herstellung erfolgt im Gasphasen-, Lösungs-, Emulsions-

und Hochdruckverfahren. Als Katalysatorsysteme dienen auch hier Ziegler- und Phillipskatalysatoren, welche breite Molekulargewichtsverteilungen mit ungleichmäßiger Comonomerverteilung erzeugen. Aber auch homogene Metallocensysteme werden immer häufiger eingesetzt. Metallocenkatalysatoren erzeugen sehr enge Verteilungen mit gleichmäßigem Comonomereinbau [71]. Neben den Hauptprodukten gibt es noch differenziertere Einteilungen, welche im Wesentlichen auf dem unterschiedlichen Comonomergehalt beruhen.

Polypropylen wird hauptsächlich unter der Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Dabei kommt das Niederdruckverfahren in gesättigten Kohlenwasserstoffen bei 1 bis 5 bar und Temperaturen zwischen 30 und 80°C zum Einsatz [1]. Das entstehende Polymer ist unlöslich und bildet eine feinteilige Suspension. Weitere Technologien sind die Massepolymerisation im verflüssigten Monomeren oder die Gasphasenpolymerisation. In neuerer Zeit kommen auch hier vermehrt Metallocenkatalysatoren zum Einsatz, welche zukünftig die Ziegler-Systeme ersetzen sollen.

2. Separationstechniken

2.1 Größenausschlusschromatographie (SEC)

2.1.1 Trennprinzip

Die Größenausschlusschromatographie ist eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie, welche vor allem zur Trennung von Makromolekülen eingesetzt wird. Die Trennung erfolgt innerhalb einer Trennsäule. Die gelösten Moleküle werden mit Hilfe eines Lösungsmittelstromes durch die Säule transportiert. Innerhalb der Säule separieren sich die gelösten Teilchen dann entsprechend ihrer Größe und verlassen die Säule zu unterschiedlichen Elutionszeiten, wo sie anschließend detektiert werden können.

Die Trennsäulen in der Größenausschlusschromatographie sind mit verschiedenen porösen Trägermaterialien, welche auch als Gel bezeichnet werden, gefüllt [72-74]. Grundlage der Trennung ist bei dieser Methode nicht die Affinität zum Trägermaterial, sondern das unterschiedliche hydrodynamisch wirksame Volumen der gelösten Moleküle [74]. Das Lösungsmittel mit den darin gelösten Makromolekülen befindet sich sowohl innerhalb als auch außerhalb der Poren des Füllmaterials. Die stationäre Phase bildet das relativ unbewegliche Solvent in den Gelporen. Als mobile Phase wird das Lösungsmittel außerhalb der Pore bezeichnet, da es sich, in Abhängigkeit von der gewählten Flussrate, durch die Säule bewegt. Die gelösten Makromoleküle verteilen sich in beiden Phasen entsprechend ihrem hydrodynamischen Volumen und der Anzahl von Poren unterschiedlichen Durchmessers. Die Lösung in der stationären und mobilen Phase ist immer bestrebt, einen Konzentrationsausgleich herbeizuführen. Dieser Ausgleich wird jedoch durch die Form und Größe der gelösten Strukturen limitiert. Je geringer das hydrodynamische Teilchenvolumen, desto größer ist die Zahl der zugänglichen Poren und somit die Verweilzeit innerhalb der stationären Phase. Die großen Moleküle eluieren demnach eher, während die kleineren Teilchen entsprechend später die Säule verlassen.

Man teilt das Säulenvolumen in mehrere Volumenterme ein. Das totale Säulenvolumen V_t ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$V_t = V_m + V_i + V_0 \quad (\text{III.1})$$

V_t setzt sich zusammen aus dem von der Gelmatrix eingenommenen Raum (V_m), dem Innenvolumen aller Poren (V_i) und dem Zwischenraumvolumen (V_0), welches die einzelnen Gelpartikel umgibt.

Das Rückhaltevolumen (V_e) einer SEC-Säule kann beschrieben werden durch:

$$V_e = V_0 + K_{SEC} \cdot V_i \quad (III.2)$$

Der Verteilungskoeffizient (K_{SEC}) kann Werte zwischen null und eins annehmen. Für $K_{SEC} = 1$ ist das untere ausgeschlossene Volumen erreicht. Ab dieser Trennschwelle ändert sich das Elutionsvolumen nicht mehr mit abnehmender Teilchengröße, da alle Poren schon zugänglich sind. Für $K_{SEC} = 0$ wird auch das Rückhaltevolumen null, d. h. zu große Teilchen können nicht mehr in die Poren eindringen. Die Elution wird proportional zur jeweils detektierten Signalstärke und in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Für polydisperse Polymermaterialien werden keine Einzelpeaks erhalten, da die diskreten hydrodynamischen Volumina der Einzelmoleküle sich nur geringfügig unterscheiden. Es ergibt sich somit eine summative, durch Überlagerung entstandene, Verteilungskurve.

Der Verteilungskoeffizient K_{SEC} kann in zwei Teile aufgetrennt werden: ein Anteil beschreibt den sterischen Ausschluss, der zweite spiegelt die Behinderung der Diffusion wieder. Der Diffusionsterm beruht auf der Annahme, dass die Molekülbewegung innerhalb einer Pore nicht so frei erfolgen kann wie außerhalb. Somit ergeben sich für den Poreninnenraum kleinere Diffusionskoeffizienten. Das Koeffizientenverhältnis ändert sich dabei entsprechend dem Verhältnis zwischen hydrodynamischem Radius des Makromoleküls und dem Porenradius. Zur Analyse der Polymerproben muss die Messgröße „Elutionsvolumen“ auf experimentellem Wege in die Bestimmungsgröße „Molekulargewicht“ überführt werden. Dazu zeichnet man häufig das Elugramm eng verteilter Polymerstandards auf, wobei das Elutionsvolumen am Peakmaximum jeweils der Molmasse des Standards zugeordnet wird. Trägt man die Molmassen einzelner Standards logarithmisch über den zugehörigen Elutionsvolumina auf, so ergibt sich eine Kalibrierkurve (siehe Abb. III.2).

Diese Kalibrierkurve ist substanzspezifisch und gilt ausschließlich für lineare Polymerketten, da Kettenverzweigungen das hydrodynamische Volumen und somit auch das Elutionsvolumen beeinflussen können. Die Kalibrierkurve kann in drei Teilbereiche gegliedert werden. Die obere und untere Trennschwelle werden als polartiger Verlauf bei großen und kleinen Elutionsvolumina sichtbar. Nach dem Erreichen der Trennschwelle verläuft die Kalibrierkurve parallel zur Ordinate. Zwischen den Grenzen hat die Funktion einen s-förmigen Verlauf, mit einem ausgeprägten linearen Teil im mittleren Elutionsbereich. Der Zusammenhang

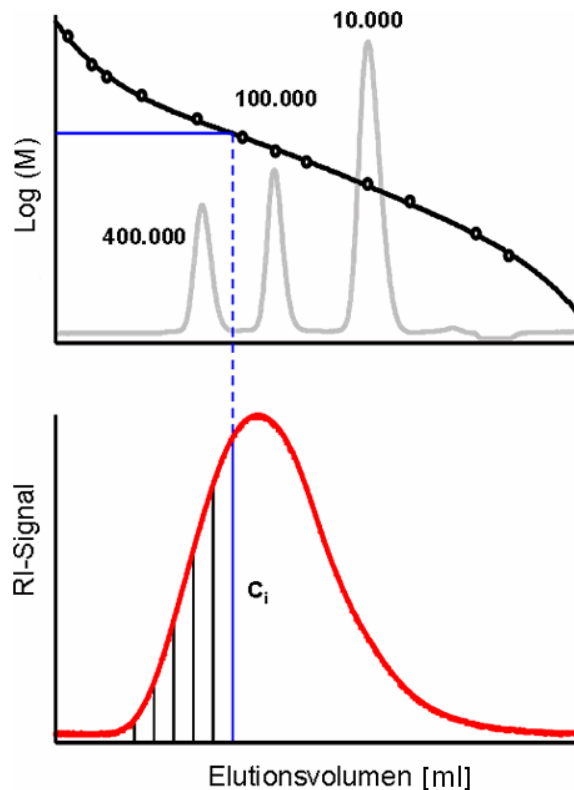


Abb. III.2: Schematische Darstellung der Bestimmung des Molekulargewichts in der SEC mit Hilfe einer Kalibrationskurve [75]

zwischen $\log(M)$ und V_e lässt sich für den Mittelabschnitt meist hinreichend genau mit einem Polynom dritten Grades anfitzen. Je geringer der lineare Kurvenanteil ausgeprägt ist, umso schwächer ist im Allgemeinen die Trennleistung des Säulensystems. Moderne Detektoren erlauben auch eine direkte Messung des Molekulargewichts, wodurch die Erstellung einer Kalibrierkurve entfällt [76].

2.1.2 Grenzen der Methode

Die SEC ist in ihrer Anwendbarkeit auf den relativ niedrigen Molekulargewichtsbereich von bis zu 10^6 g/mol (abhängig vom Polymermaterial) begrenzt. Bei größeren Molekulargewichten kommt es zum partiellen Abbau der Makromoleküle [30, 38-44]. Als Ursache wird häufig die Scherdegradation in der Säulenfüllung oder den Ein- und Auslassfritten, in Abhängigkeit von der Flussrate, genannt [77-78]. Theoretische Berechnungen zeigen, dass der stärkste Abbau in der Säulenfüllung selbst stattfinden muss, da hier sehr viele verschiedene Geschwindigkeitsgradienten in unterschiedlichsten Raumrichtungen existieren. Die resultierenden komplexen Dehnströmungen führen zu einer extremen Scherbelastung und

somit zum Abbau der Polymerketten, da bei den verwendeten Flussraten meist nicht genügend Zeit zur Spannungsrelaxation gegeben ist [42]. Auch sind das maximale Injektionsvolumen und die Polymerkonzentration stark von dem verwendeten Säulensystem bzw. von der Anzahl der verwendeten Säulen abhängig. Zu hohe Konzentrationen führen zu Verfälschungen in den Messergebnissen (Bandenverbreiterung) und ebenfalls zu verstärktem Scherabbau durch die hohe Lösungsviskosität [79-81]. Die Trennleistung hängt hauptsächlich von der Porenverteilung der SEC-Säule ab. Somit ist eine Erhöhung der Trennleistung meist mit einem Säulenaustausch verbunden. Durch die Abhängigkeit von der stationären Phase ergibt sich daher eine geringe Flexibilität bei der Einstellung der Separation. Für extrem große Moleküle nimmt die Separationsqualität in der SEC außerdem rapide ab, es kann sogar zu Co-Elutions-Effekten und scheinbarer Bimodalität durch Überschreitung der oberen Trenngrenze des Säulensystems kommen [69, 76]. Überstrukturen wie Aggregate oder Gele werden teilweise schon von Vorfiltern oder den Säulenfritten abgetrennt und können somit nicht analysiert werden [82]. Damit geht sehr häufig ein Großteil der Probeninformation verloren. Neben den reinen Abbau- und Filtrationseffekten stellt auch die stationäre Phase als Wechselwirkungsmedium ein großes Problem für die Anwendung der SEC dar. Enthalpische Einflüsse sind bei der Separation nach dem Größenausschlußmechanismus unerwünscht und würden zu Verfälschung der Messergebnisse führen. Unter Umständen kann sogar ein Großteil der Probe irreversibel auf der Säule verbleiben [83] und diese damit eventuell unbrauchbar werden [84]. Der Einsatz der SEC als schnelle Analytikmethode ist besonders im Fall von quellbaren Füllpartikeln ebenfalls sehr begrenzt, da bei jedem Wechsel des Lösungsmittels zuerst ein langwieriges Umquellen der Säulenfüllung erfolgen muss [84].

2.2 Feldflussfraktionierung (FFF)

2.2.1 Feldflussfraktionierungstechniken

Die Separation erfolgt bei der FFF in einem dünnen, bandartigen Kanal, welcher vom Eluenten durchflossen wird. Senkrecht zur Hauptflussrichtung wird ein Kraftfeld angelegt, welches mit den Probenmolekülen wechselwirkt. Die Feldkraft drückt die Moleküle in Richtung der Akkumulationswand. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung ergibt sich jedoch eine Eigendiffusion der Teilchen. Der zur Querkraft entgegengesetzt gerichtete Anteil dieser Diffusionsbewegung bewirkt eine Migration der Moleküle in Richtung Kanalmitte. Strukturen, die in unterschiedlicher Weise von der Querkraft beeinflusst werden oder sich in ihren Diffusionskoeffizienten unterscheiden, ordnen sich somit, nach Erreichen

des Gleichgewichtszustandes, in verschiedenen Kanalhöhen an. Der Trennkanal ist so ausgelegt, dass eine laminare Schichtenströmung vorhanden ist. Daraus ergibt sich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil [54-58], d. h. die Strömungsgeschwindigkeit nimmt in Richtung der Kanalwand immer weiter ab. Entsprechend ihrer Gleichgewichtslage befinden sich Teilchen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Diffusionsfähigkeit, chemische Zusammensetzung, elektrische Ladung, Gewicht) in verschiedenen schnellen Strömungsschichten und werden somit zu unterschiedlichen Elutionszeiten den Kanal verlassen. Der Kanalausgang ist in den meisten Fällen mit einem Detektor verbunden, welcher die fraktionierten Teilchen anschließend erfasst. Das Schema der Separation im FFF Kanal ist in Abb. III.3 dargestellt.

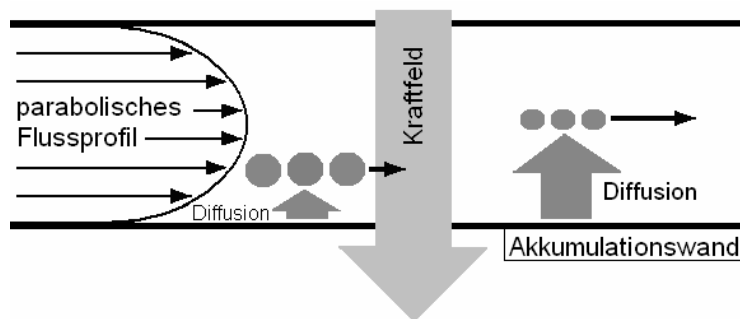


Abb. III.3: Schematische Darstellung der Fraktionierung in der FFF am Beispiel von unterschiedlich großen Teilchen mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten

Je nach der Art der zu trennenden Teilchen und deren Eigenschaften werden unterschiedliche Trennfelder eingesetzt. Für die Separation von verschiedenen geladenen Partikeln wird ein elektrisches Feld angelegt [55, 85-86]. Je nach Ladung werden die Partikelzonen innerhalb des Kanals unterschiedlich stark durch das elektrische Feld komprimiert und somit in langsamere Strömungsschichten nahe der Akkumulationswand gezwungen (Abb. III.4).

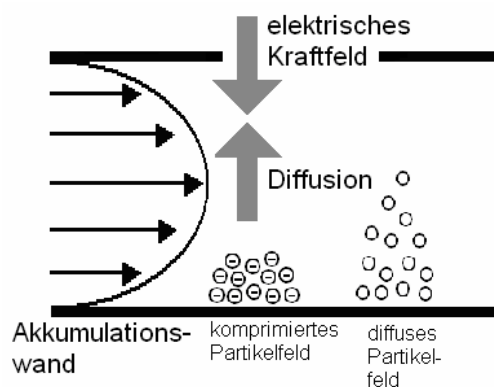


Abb. III.4: Schematische Darstellung der Fraktionierung in der Elektrischen FFF

Die Thermische FFF [87-93] beruht auf der thermischen Diffusion der zu trennenden Teilchen innerhalb eines Temperaturgradienten zwischen der oberen und unteren Kanalabdeckung. Der Trennkanal wird von zwei Metallblöcken begrenzt. Der obere Block kann kontrolliert geheizt und der untere präzise gekühlt werden. Je nach Temperaturdifferenz unterscheidet sich auch die thermische Diffusion der Teilchen entsprechend. Wie in Abb. III.5 dargestellt, ist die normale, konzentrationsgetriebene Diffusion der thermischen Diffusionsbewegung entgegen gerichtet. Es ergeben sich unterschiedliche Schichtdicken für verschiedene Probenspezies. Hochmolekulare Komponenten werden sich im Mittel näher an der Kanalwand anordnen als kleinere Strukturen. Da sich nahe der Kanalwand die Strömungsgeschwindigkeit verringert, werden die großen Teilchen bei höheren Elutionszeiten den Kanal verlassen und so von den kleineren Partikeln getrennt. Da der thermische Diffusionskoeffizient nicht vom Molekulargewicht, sondern von der chemischen Natur des Probenmaterials abhängt, wird bei dieser Methode sowohl nach chemischer Zusammensetzung als auch nach Molekulargewicht separiert. Bei der Thermischen FFF werden häufig organische Lösungsmittel verwendet. Die Technik wird oft zur Charakterisierung von Nanopartikeln oder komplexen Polymer- und Gelsystemen eingesetzt.

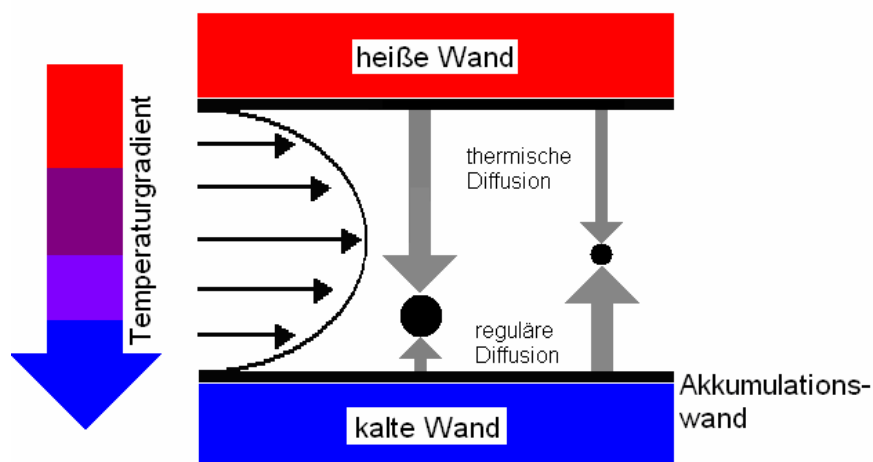


Abb. III.5: Schematische Darstellung der Fraktionierung in der Thermischen FFF

Sehr große Partikel oder Moleküle mit extrem hohen Molekulargewichten werden häufig mit der Sedimentations-FFF [94-99] getrennt. Der Trennkanal ist kreisförmig um eine Achse angeordnet. Durch die Rotation des Kanals kann ein Zentrifugalfeld generiert werden, welches in Richtung der Akkumulationswand gerichtet ist (siehe Abb. III.6). Die schwereren Teilchen werden sich somit, nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes, im Mittel in den wandnäheren Flussschichten anordnen und daher später eluieren als die leichteren Partikel. Die Auftrennung der Probe ergibt sich jeweils aus dem Masse-zu-Dichte-Verhältnis der

Probenkomponenten im gewählten Lösungsmittel. Die Rotation kann kontinuierlich variiert werden, dabei beginnt die Trennung immer mit der höchsten Umdrehungszahl. Auf diese Weise kann die Retentionszeit für sehr große Anteile auf einen angemessenen Wert verkürzt werden. Die Sedimentations-FFF wird typischerweise zur Trennung von Emulsionen, Kolloiden, Partikeln, Drug Delivery-Systemen und Zellen verwendet.

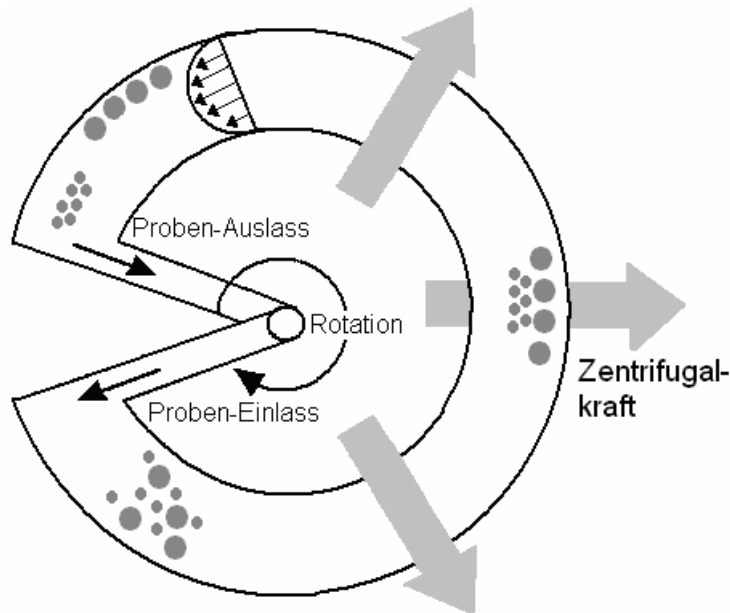


Abb. III.6: Schematische Darstellung der Fraktionierung in der Sedimentations-FFF

Eine mehr präparativ ausgerichtete Unterart ist die SPLITT-FFF [100-106]. Hierbei handelt es sich um eine kontinuierlich ablaufende Separation, welche häufig zur Aufreinigung von Partikelsystemen im Mikrometerbereich eingesetzt wird. Grundlage für die Separation ist hier die unterschiedliche Sedimentation im Erdschwerkraftfeld. Es kann aber auch ein Zentrifugalfeld eingesetzt werden. Die Sedimentation findet über eine relativ kurze Strecke von üblicherweise 500 μm statt. Wichtig für die Trennung ist ein kontinuierlicher, laminarer Flüssigkeitsstrom. Dieser verhindert eine Rückvermischung von unterschiedlich sedimentierenden Teilchen. Durch eine Teilung des Kanals am Auslass können kontinuierlich zwei Fraktionen entnommen werden (siehe Abb. III.7).

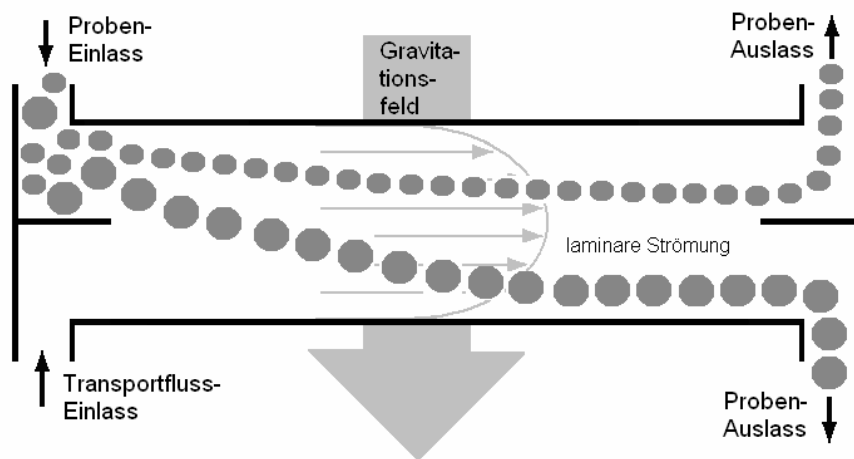
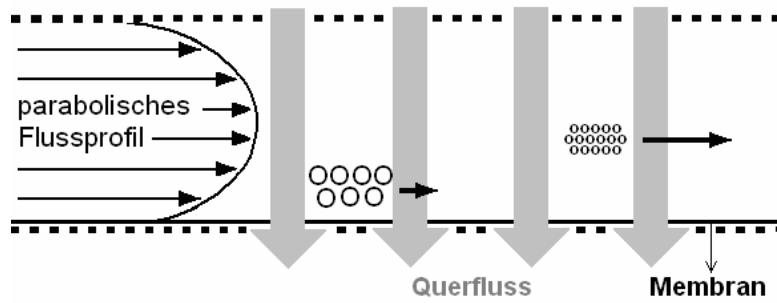


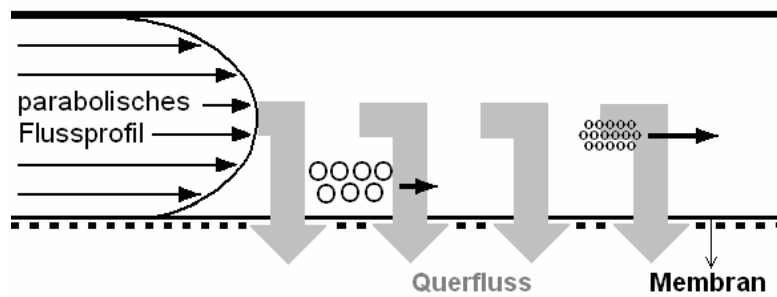
Abb. III.7: Schematische Darstellung der Fraktionierung in der SPLITT-FFF

Die SPLITT-FFF wird häufig zur Trennung von komplexen Umweltpartikeln, Algen, Sedimentteilchen oder chromatographischen Trennmedien sowie zahlreichen anderen industriellen Partikulärprodukten verwendet.

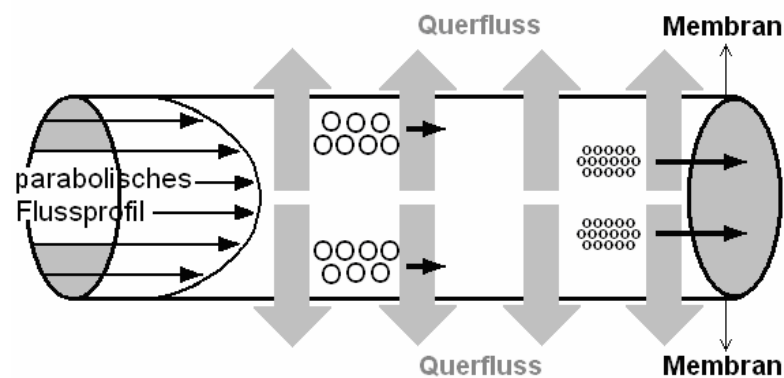
Eine sehr universelle Fraktionierungsvariante stellt die Fluss-Feldflussfraktionierung dar [107]. Grundlage der Probenseparation ist hier eine Querkraft, welche durch einen Querfluss senkrecht zur Hauptströmungsrichtung erzeugt wird. Es werden drei Unterarten der Fluss-FFF unterschieden, die Symmetrische Fluss-FFF (SF4) [88, 108-110], die Asymmetrische Fluss-FFF (AF4) [57, 69, 111-113] und die Hohlfaser-Fluss-FFF (HF-F4) [114-117]. Bei der symmetrischen Variante findet die Trennung in einem rechteckigen Kanal statt, während der Kanal der AF4 eine trapezoide Geometrie aufweist. Bei der SF4 wird der Kanal an der Ober- und Unterseite von porösen Fritten begrenzt, durch welche der Querfluss geleitet wird. Die AF4 hat nur auf der Unterseite eine durchlässige Fritte. Hier wird der Querfluss nicht von einer zusätzlichen Pumpe erzeugt, sondern vom eigentlichen Trägerstrom abgezweigt. Ein Fluss-Steuerungssystem sichert einen konstanten Auslassstrom, indem es kontinuierlich alle Pumpen aufeinander abstimmt. Die untere Fritte bedeckt bei beiden Varianten eine semipermeable Membran, welche im Idealfall nur für das Lösungsmittel, nicht aber für die zu separierenden Teilchen durchlässig ist. Die Kanalhöhe liegt bei beiden Systemen typischerweise zwischen 100 und 500 μm . Die AF4 stellt eine Weiterentwicklung der SF4 dar. Da bei dieser Methode nur eine Fritte eingesetzt und der Querfluss vom Hauptstrom abgezweigt wird, ergeben sich weniger Fehlerquellen, wie z.B. die zusätzliche Pumpe oder die zweite Fritte, welche durch ihre raue Oberfläche das Strömungsprofil im Kanal stören kann. Bei der AF4 muss der Kanal trapezoid ausgebildet sein, um den laminaren Hauptfluss bis zum Auslass hin konstant zu halten. Die AF4 bietet bessere Trennleistungen und höhere Probenkapazitäten.



(a)



(b)



(c)

Abb. III.8: Schematische Darstellung der Fraktionierung

(a) in der SF4

(b) in der AF4

(c) in der HF-F4

Der Kanal der HF-F4 besteht aus einer semipermeablen Membranfaser. Der Querfluss wird auch hier vom eigentlichen Transportstrom generiert und über die komplette Faseroberfläche abgesaugt. Die Trennung beruht bei der Fluss-FFF auf den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der zu separierenden Strukturen. In Abb. III.8 (a-c) sind alle drei Unterarten der Fluss-FFF und das grundlegende Trennprinzip schematisch dargestellt.

Im normalen Trennmodus zwingt der Querfluss alle Teilchen in Richtung der Akkumulationsmembran. Die Eigendiffusion erfolgt immer von hoher in Richtung niedriger Teilchenkonzentration und ist somit entgegengesetzt zur Querkraft gerichtet. Beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes zwischen Querkraft und Eigendiffusion ordnen sich Teilchen mit unterschiedlichen Diffusionseigenschaften in unterschiedlichen Kanalhöhen an. Durch den Hauptstrom wird im Kanal ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil erzeugt, wodurch die Teilchen mit zunehmendem Abstand von der Akkumulationswand immer schneller eluieren. Aus diesem Grund ergibt sich eine im Vergleich zur SEC-Separation umgekehrte Elutionsreihenfolge. Das Elutionsvolumen nimmt im normalen Trennmodus mit steigender Teilchengröße immer weiter zu. Neben dem regulären Trennmechanismus gibt es bei der Fluss-FFF auch noch zwei weitere Separations-Modi, welche im folgenden Abschnitt am Beispiel der AF4 näher erläutert werden. Die Fluss-FFF bietet gegenüber den meisten anderen FFF-Methoden den Vorteil einer universellen Trennung, welche nur von den Diffusionseigenschaften des Analyten abhängt. Sie wird daher am häufigsten verwendet und in fast allen analytischen Bereichen, wie z.B. Biotechnologie/Pharma, Polymere, Lebensmittel oder Umwelt, eingesetzt.

2.2.2 Aufbau und Trennprinzip der HT-AF4

Der Trennkanal einer HT-AF4-Anlage ist in Abb. III.9 schematisch dargestellt.

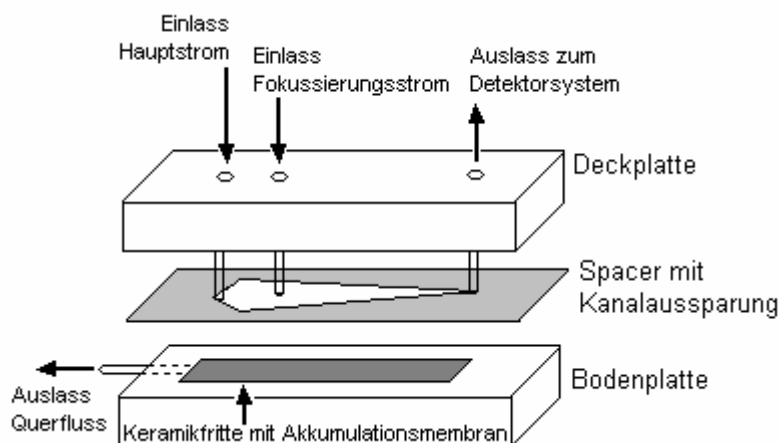


Abb. III.9: Schematischer Aufbau eines HT-AF4-Kanals

Grundsätzlich sind alle Bestandteile in temperatur- und lösungsmittelbeständigen Materialien ausgeführt. Der Kanal wird auf der Ober- und Unterseite von einer Edelstahlplatte begrenzt. In die Abdeckung sind drei verschiedene Bohrungen integriert. Die erste Bohrung ist der Einlass für den Hauptstrom und die gelöste Probe. Die zweite Öffnung ermöglicht den Zutritt

des Fokussierungsstromes, welcher eine Aufkonzentration der Probe in einer engen Zone und somit eine geringere Bandenverbreiterung bewirkt, woraus sich letztendlich auch eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ergibt. Die dritte Bohrung bildet den Auslass für die separierten Teilchen in Richtung Detektorsystem. Zwischen beiden Stahlplatten befindet sich der eigentliche Trennkanal in Form einer trapezoiden Aussparung in einer Mylar-Folie, dem sog. Spacer. Dieser bestimmt die Kanalhöhe und somit auch die maximal mögliche Trennleistung [61]. Die untere Kanalbegrenzung wird ebenfalls durch eine Stahlplatte gebildet. In diese Stahlplatte ist eine keramische Fritte eingelassen, welche sich über die gesamte Fläche des Kanals erstreckt. Die Fritte ist mit der Auslassbohrung für den Querfluss verbunden. Die Keramikfritte wird von der semipermeablen Akkumulationsmembran bedeckt. Dabei handelt es sich um ein spezielles Verbundbauteil aus einem engmaschigen Metallgitter, welches mit feinen Karamikpartikeln beschichtet ist. Diese Membran soll die Polymermoleküle im Kanal zurückhalten, ist aber für das Lösungsmittel durchlässig. Beide Stahlplatten sind durch mehrere Schrauben fest miteinander verbunden. Die Abdichtung und Fixierung aller Kanalbestandteile erfolgt über den Anpressdruck zwischen beiden Platten. Die eigentliche Separation der Probe erfolgt bei der verwendeten HT-AF4-Anlage in zwei verschiedenen Schritten. Während der gesamten Trennung werden alle Flüsse des Systems von einer Steuereinheit aufeinander abgestimmt. In Abb. III.10 ist das Flussprofil aller vorhandenen Flüsse für eine typische Separation dargestellt. Die Abhängigkeit aller Flüsse lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\dot{V}_H + \dot{V}_F - \dot{V}_Q = \dot{V}_D \quad (\text{III.3})$$

mit

\dot{V}_H = Hauptstrom

\dot{V}_F = Fokussierungsstrom

\dot{V}_Q = Querfluss

\dot{V}_D = Detektorfluss (konstant)

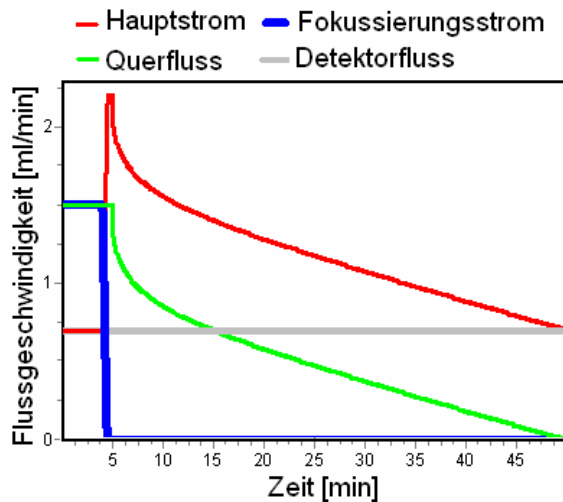
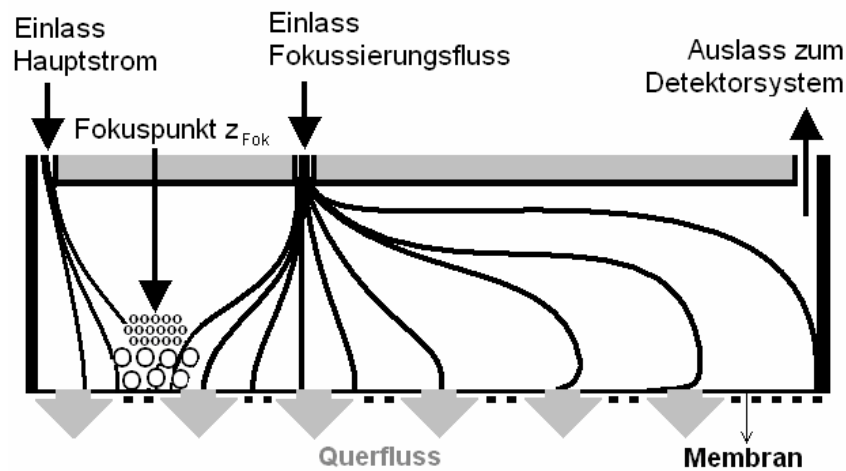
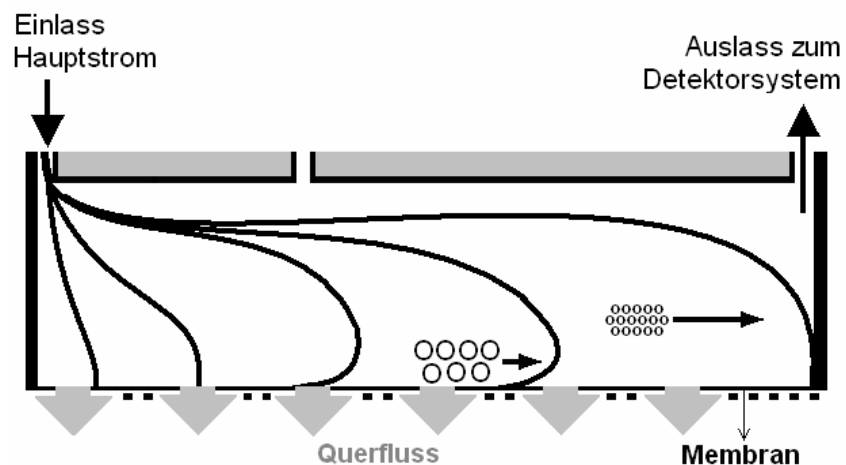


Abb. III.10: Abhängigkeit der verschiedenen Flüsse für eine exemplarische Trennung mit der HT-AF4 (Detektorfluss = konstant = 0,7 ml/min)

Den Anfangsschritt bildet die Injektionsphase (5 Minuten in Abb. III.10). Die gelöste Probe wird vom Hauptstrom aus der Probenschleife in den AF4-Kanal transportiert. Während dieser Zeit sind der Fokussierungsstrom und der Querfluss aktiv, ihre Flussgeschwindigkeit ist während der Injektion konstant. Die Geschwindigkeit des Hauptstroms und des Querflusses kann dabei frei ausgewählt werden. Der Fokussierungsstrom wird jeweils automatisch angepasst, so dass nach Gleichung III.3 der gewünschte Detektorfluss gewährleistet ist. Die Wirkungsweise des Fokussierungsstromes ist in Abb. III.1 a) illustriert. Hauptstrom und Fokus bilden entgegengesetzte Strömungen aus, wodurch die Probe während der Injektion am Fokussierungspunkt z_{Fok} in einer engen Zone konzentriert wird. Während dieses Prozesses kommt es durch den schon aktivierten Querfluss gleichzeitig zur Anordnung der Probenmoleküle in den entsprechenden Flussschichten. Vorteil der Fokussierung ist eine drastische Verringerung der Bandenverbreiterung [57] sowie die Möglichkeit, beliebig lange zu injizieren, wodurch die Aufgabe von sehr verdünnten Lösungen in ausreichender Menge ermöglicht wird [84].



(a)



(b)

Abb. III.11: Schematische Darstellung der Flussverhältnisse im AF4-Kanal

(a) während der Injektions-/ Fokussierungsphase

(b) während der Elutionsphase

Nach der Injektionsphase wird der Fokusfluss in einer kurzen Übergangszeit linear auf 0 ml/min herunter gefahren. Der Hauptstrom muss dabei in der gleichen Zeit um denselben Betrag erhöht werden, um weiterhin eine konstante Flussrate am Kanalauslass zu gewährleisten (Abb. III.10). Die sich nun anschließende Elutionsphase beinhaltet die kontinuierliche Absenkung des Querflusses. Die Absenkung kann sowohl stufenweise, linear als auch exponentiell erfolgen. Diese Absenkung hat gegenüber einer konstanten Querflussführung den Vorteil, dass sehr große Spezies mit sehr schwacher Eigendiffusion nicht übermäßig lange im Kanal zurückgehalten werden und somit die effektive Analysenzeit deutlich verringert werden kann [61, 69]. Während der Absenkung wird der Hauptstrom im

gleichen Ausmaß wie der Querfluss verringert (entsprechend Gleichung III.3 und Abb. III.10). Die Probenteilchen haben somit während der gesamten Trennung die Möglichkeit, je nach Stärke des temporären Querflusses, in unterschiedliche Flussschichten zu wechseln. Dadurch kann die Trennung in einem hohen Maße durch das gewählte Querflussprogramm beeinflusst werden, da neben den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Teilchen jetzt auch noch die Stärke und die Dauer des Querflusses die Teilchenanordnung beeinflussen. Neben der schon diskutierten Separation im normalen FFF-Modus, bei welchem sich die Moleküle je nach Diffusionskoeffizient in unterschiedlichen Strömungsschichten befinden und somit nach steigender Größe bzw. sich verringernden Diffusionskoeffizienten eluieren, gibt es auch noch zwei weitere Separations-Modi, den Steric- [118-119] und den Hyperlayer-Modus [120-121]. Beide Fraktionierungsmechanismen werden im Allgemeinen für Teilchendimensionen über 1000 nm beschrieben, wobei diese kritische Größe von der Stärke des Querflusses, den Diffusionseigenschaften der Teilchen und von der Kanalgeometrie abhängig ist [61]. In Abb. III.12 sind alle drei Separations-Modi gegenübergestellt.

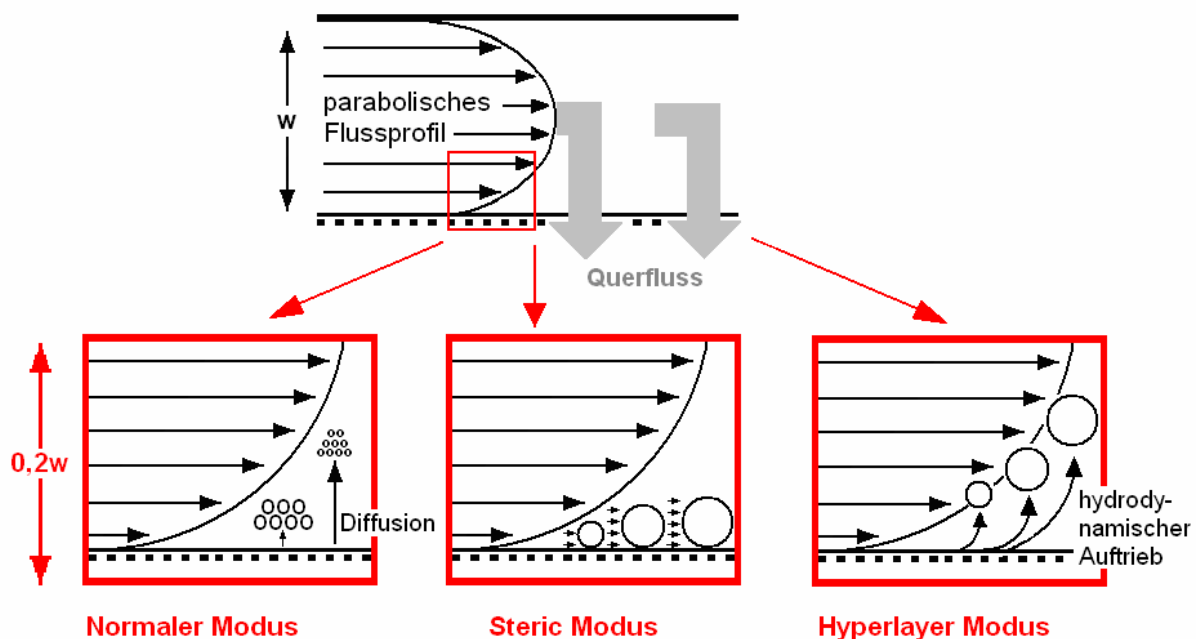


Abb. III.12: Schematischer Vergleich der drei Trennmechanismen in der Fluss-FFF

Beim Überschreiten der kritischen Größe von 1000 nm wird das zu separierende Teilchen im Allgemeinen so stark vom Querfluss beeinflusst, dass es bis zum vollständigen Kontakt an die Akkumulationsmembran herangedrückt wird. Existieren nun auch Strukturen mit noch größerem Durchmesser, so können diese unter den gewählten Bedingungen nicht näher an die Membran und somit in langsamere Flussschichten gelangen. Durch die weiter steigende Größe ragen diese Teilchen immer tiefer in den Kanal und somit in das parabolische

Strömungsprofil hinein. Sie erreichen dabei Gebiete mit höherer Strömungsgeschwindigkeit und werden so, trotz ihrer größeren Abmaße, beschleunigt eluieren. Man spricht hierbei vom sog. Punkt der sterischen Inversion der Separation. Die Elutionsreihenfolge dreht sich demzufolge ab einer Teilchendimension von ca. 1000 nm um, man nennt diesen Separationsmechanismus auch Steric-Modus. Er wird hauptsächlich bei der Trennung von sehr großen Strukturen, wie Zellen oder Mikropartikeln, angewendet [122-124]. Ein der Steric-FFF verwandter Mechanismus ist der Hyperlayer-Modus. Hier erfahren die Teilchen aufgrund der Kanalströmung einen hydrodynamischen Auftrieb, welcher stark mit der Partikelgröße zunimmt. Die Partikel erreichen somit viel höher gelegene Flussschichten mit entsprechend größerer Strömungsgeschwindigkeit. Auch dieser Modus führt zu einer Inversion der Separationsreihenfolge [125-127]. Die experimentellen Resultate sind mit denen der Steric-FFF vergleichbar, wodurch bisher keine Unterscheidung beider Modi möglich ist [61, 128]. Wegen der Überlagerung beider Effekte spricht man häufig auch vom Steric-Hyperlayer-Modus. Alle Separationsvorgänge spielen sich bei der Fluss-FFF in einem sehr engen Bereich nahe der Akkumulationswand ab. Die Höhe beträgt in etwa das 0,2-fache der Gesamtkanalhöhe [66].

Für den Bereich der Polymere werden Molekülgrößen über 1000 nm nur in speziellen Fällen erreicht. Für den normalen Separationsmodus in der AF4 ist die Retention bereits gut vorhersagbar. Bei allen FFF-Techniken steht der dimensionslose Retentionsparameter λ_R mit der Trennkraft in folgendem Zusammenhang [61]:

$$\lambda_R = \frac{kT}{Fw} \text{ mit } \lambda_R = \ell / w \quad (\text{III.4})$$

mit

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

w = Kanalhöhe

ℓ = Abstand von der Akkumulationswand zum Gravitationszentrum der Analytenzone

F = Feldkraft, die auf den Analyten einwirkt

Bei der Fluss-FFF ist diese Kraft definiert nach:

$$F = \frac{\dot{V}_Q w}{V_T} f \quad (\text{III.5})$$

mit

V_T = Totvolumen des Trennkanals

\dot{V}_Q = Querflussvolumenstrom

f = Reibungskoeffizient des Analyten

Somit ergibt sich für den Retentionsparameter folgende Gesamtgleichung:

$$\lambda_R = \frac{kTV_T}{f\dot{V}_Q w^2} \quad (\text{III.6})$$

Die Nernst-Einstein-Beziehung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Teilchenbeweglichkeit und dem Diffusionskoeffizienten D :

$$f = \frac{kT}{D} \quad (\text{III.7})$$

Gleichung III.6 lässt sich somit folgendermaßen umformen:

$$\lambda_R = \frac{V_T D}{\dot{V}_Q w^2} \quad (\text{III.8})$$

Mit den Trennparametern kann der Diffusionskoeffizient beschrieben werden:

$$D = \frac{\dot{V}_Q w^2 \lambda_R}{V_T} \quad (\text{III.9})$$

In der Chromatographie wird häufig das Retentionsverhältnis R zur Beschreibung der Separation verwendet:

$$R = \frac{t_T}{t_r} \quad (\text{III.10})$$

Wobei t_T die Totzeit des chromatographischen Systems und t_r die Retentionszeit des Peakmaximums der getrennten Komponente repräsentiert. In der Fluss-FFF vollzieht sich die Separation im normalen Modus innerhalb einer wandnahen Schicht mit sehr geringer Schichtdicke. Aus diesem Grund muss sich das Gravitationszentrum der Analytenzone

ebenfalls sehr nah an der Wand befinden. Der Retentionsparameter wird somit sehr klein ($< 0,02$). Aus diesem Grund kann näherungsweise folgende Beziehung zwischen dem Retentionsparameter und dem Retentionsverhältnis angenommen werden:

$$R = 6\lambda_R \quad (\text{III.11})$$

Mit III.9 und III.10 ergibt sich die Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Verweildauer eines Analyten im FFF-Kanal zu berechnen:

$$D = \frac{t_T \dot{V}_Q w^2}{6t_r V_T} \quad (\text{III.12})$$

Die Gleichung macht deutlich, dass die Separation in der Fluss-FFF sehr stark vom gewählten Querfluss und noch stärker von der Höhe des Kanals, also vom gewählten Spacer abhängt. Für die HT-AF4 muss der Spacerwechsel immer von der Herstellerfirma (Postnova Analytics GmbH, Landsberg/Deutschland) durchgeführt werden, da für die Hochtemperaturanwendung eine spezielle Abdichtung zwischen Spacer und Membran notwendig ist. Durch die langen Transportzeiten entfällt somit die Option einer freien Variation der Spacerhöhe zur Optimierung der Separation. Für die HT-AF4 steht daher nur die Abstimmung des Querflusses als wirksamer Parameter für die Optimierung der Trennqualität zur Verfügung. Die Verwendung der Stokes-Einstein-Beziehung ermöglicht eine Berechnung des hydrodynamischen Radius (d_H) aus der Retentionszeit und den entsprechenden Separationsparametern des Analyten. Grundlage ist hierbei die Annahme einer sphärischen Partikelform:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_H} \quad (\text{III.13})$$

mit

η = Viskosität des Lösungsmittels

Mit III.12 in III.13 ergibt sich folgender Zusammenhang für den hydrodynamischen Radius:

$$d_H = \frac{2kTV_T t_r}{\pi\eta t_T \dot{V}_Q w^2} \quad (\text{III.14})$$

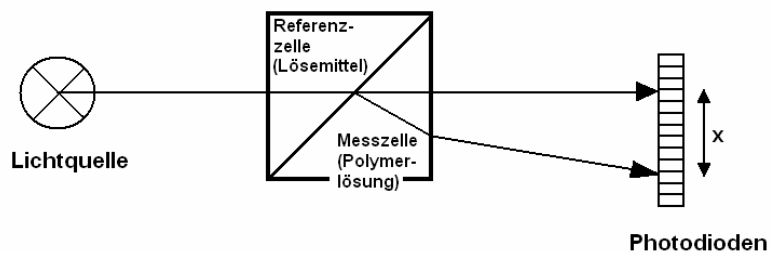
Theoretisch lassen sich mit der Fluss-FFF Molekulargewichte bis ca. 1 kg/mol auftrennen. Dieser untere Wert wird in der Realität aber nicht erreicht, da die verwendeten Membranen in ihrer Porengröße begrenzt sind und somit auch für die besten Cellulosemembranen (Raumtemperatur) noch Molekulargewichtsverluste für Teilchen unter 5-10 kg/mol in Kauf genommen werden müssen [61]. Der sog. Cut-Off hat jedoch auch den Vorteil, dass niedermolekulare Probenverunreinigungen mit dem Querfluss abgesaugt werden und somit die spätere Detektion nicht negativ beeinflussen können.

3. Detektion

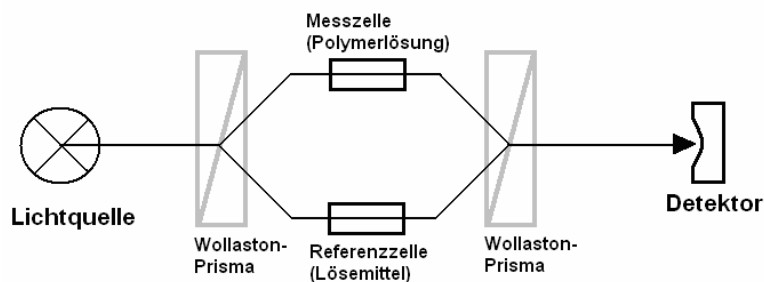
3.1 Konzentrationsdetektion

3.1.1 Brechungsindexdetektor (RI)

Zu den Konzentrationsdetektoren zählen alle Detektorvarianten, deren physikalische Messgröße sich proportional zur Konzentration ändert. Für die Polymeranalytik hat sich dabei u. a. der Brechungsindexdetektor (RI) etabliert, da hier die Konzentrationsabhängigkeit nicht an spezielle funktionelle Gruppen gebunden ist. Der RI kann universell für alle Stoffe, die sich in ihrem Brechungsindex von dem des Eluenten unterscheiden, eingesetzt werden. Die RI-Detektoren sind druck- und temperaturempfindlich, eine Gradientenelution ist wegen des sich ändernden Brechungsindex des Lösungsmittels nicht möglich. Heutige Detektoren funktionieren nach dem Prinzip des Differentialrefraktometers [45, 129-133].



(a)



(b)

Abb. III.13: Schematischer Aufbau eines Brechungsindexdetektors

(a) Differentialrefraktometer-Prinzip

(b) Interferometer-Prinzip

Das Messprinzip (Abb. III.13 a)) dieser Detektoren beruht auf der Differenz der Brechungsindices von reinem Lösungsmittel (n_0) und der Polymerlösung (n). Grundlage ist

die Ablenkung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch eine aus zwei Hälften bestehende Flusszelle. Die Zelle enthält eine undurchströmte und nur mit reinem Lösungsmittel gefüllte Referenzzelle sowie die eigentliche Messzelle, welche von der zu detektierenden Polymerlösung durchflossen wird. Der Lichtstrahl wird an den Grenzflächen der zwischen den Zellbestandteilen und der jeweiligen Flüssigkeit im Zellinneren gebrochen. Es ergibt sich somit eine Ablenkung des Lichtstrahles entsprechend dem Unterschied zwischen den Brechungsindices von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel. Die Ablenkung des Lichtstrahles wird mit Hilfe von Photodioden gemessen. Beim veralteten Interferometerprinzip [45] wird der Lichtstrahl vor der Mess- und Referenzzelle durch ein Wollaston-Prisma in zwei intensitätsgleiche Strahlen aufgetrennt und nach Durchdringung der Zellen wieder zu einem Strahl vereint. Bei dieser Variante wird die resultierende Schwächung des Lichtstrahles detektiert, welche dann proportional zum Unterschied der Brechungsindices ist (Abb. III.13 b)).

Das Brechungsindexinkrement ist eine substanzspezifische Kenngröße. Es gibt den linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Polymerkonzentration an und bietet so die Möglichkeit, aus der gemessenen Brechungsindexdifferenz die Konzentration einer Polymerlösung zu berechnen. Vereinfacht gilt folgender Zusammenhang zur Bestimmung der Probenkonzentration [76]:

$$\frac{\partial n}{\partial c} \approx \frac{\Delta n}{c} = \frac{n - n_0}{c} \quad (\text{III.15})$$

Für sehr kleine Konzentrationen des gelösten Stoffes ist das Brechungsindexinkrement unabhängig von der Konzentration ($2 \cdot 10^{-2}$ g/mol), ab einem Molekulargewicht von ca. 20000 g/mol ist es unabhängig vom Molekulargewicht [133-134].

Für Polymermaterial mit einem sehr kleinen Brechungsindexinkrement muss häufig auf andere konzentrationsselektive Detektoren zurückgegriffen werden, da die Signalstärken für eine korrekte Analyse oft nicht ausreichen.

3.1.2 Infrarotdetektor (IR)

Die Konzentrationsdetektion mittels Infrarot ist vor allem bei der Analyse von Polyolefinen ein sehr wichtiger Aspekt. Polyolefine können nur bei Temperaturen über 130°C und in Lösungsmitteln wie 1,2,4-Trichlorbenzol aufgelöst und analysiert werden. Das Brechungsindexinkrement ist in diesen hochsiedenden Lösungsmitteln oftmals sehr klein, so dass die Konzentrationsdetektion mittels RI aufgrund des schlechten Signal-Rausch-

Verhältnisses sehr fehlerbehaftet sein kann. Die Infrarotdetektion bietet hier den großen Vorteil einer sehr guten Signalintensität [69]. Zur Konzentrationsbestimmung wird über einen breiten Wellenlängenbereich die Absorption der durch Infrarotstrahlung angeregten CH-Valenzschwingung (Breitbandschwingung mit Maximum bei 2928 cm^{-1}) aller gesättigten CH_2 - und CH_3 -Gruppen im Polyolefinmolekül gemessen. Die Änderung dieses Wertes ist direkt proportional zur Konzentration des gelösten Polyolefinhomopolymers und ermöglicht nach der Kalibration mit einer Probe bekannter Konzentration die exakte online-Konzentrationsbestimmung. Diese Konzentrationsdetektion via Infrarot ist lediglich durch die Wahl eines infrarot-durchlässigen Lösungsmittels ohne Absorption im benötigten Wellenbereich limitiert [135-138]. Die Hintergrundabsorption wird als Nullwert über eine Referenzmessung mit dem reinen Lösungsmittel bestimmt und korrigiert. Als Lösungsmittel kommen somit nur weitgehend ungesättigte oder chlorierte Flüssigkeiten in Frage, welche nicht oder kaum über gesättigte CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen verfügen.

3.1.3 Verdampfender Lichtstreuendetektor (ELSD)

Der ELSD wird sehr häufig zur Detektion von nichtflüchtigen Verbindungen verwendet. Die einzeln eluierenden Komponenten werden über eine Düse mit Hilfe eines Inertgasstromes (häufig Stickstoff oder Druckluft) zerstäubt. In einem beheizten Flugrohr wird nun das flüchtige Lösungsmittel schlagartig verdampft. Die nichtflüchtige Komponente bildet feine Feststoffpartikel aus. Am Ende des Flugrohres gelangen die Partikel dann mit dem Luftstrom in eine Messzelle, welche von einer Lichtquelle durchstrahlt wird. Das eingestrahlte Licht wird an den Partikeln unelastisch gestreut. Das so erzeugte Streulicht wird von einer Photodiode detektiert und erzeugt auf diese Weise das Detektorsignal (siehe Abb. III.14) [139-140].

Ein großer Vorteil des ELSD ist die Tatsache, dass die mobile Phase komplett verdampft wird und deren Zusammensetzung somit keinen Einfluss auf die Basislinie hat. ELS-Detektoren werden aus diesem Grund auch häufig für die Detektion in der Gradientenchromatographie verwendet [141-142]. Aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber dem Eluenten und der hohen Signalintensitäten ergibt sich für den ELSD im Mittel ein ein- bis zweimal besseres Signal-Rausch-Verhältnis als z.B. bei einem RI-Detektor [143]. Ein Nachteil des ELSD ergibt sich bei der Detektion von Polymeren mit niedrigen Molekulargewichten. Diese sind häufig relativ leicht flüchtig und können unter Umständen zusammen mit dem Eluenten verdampft und somit nicht mehr detektiert werden [144].

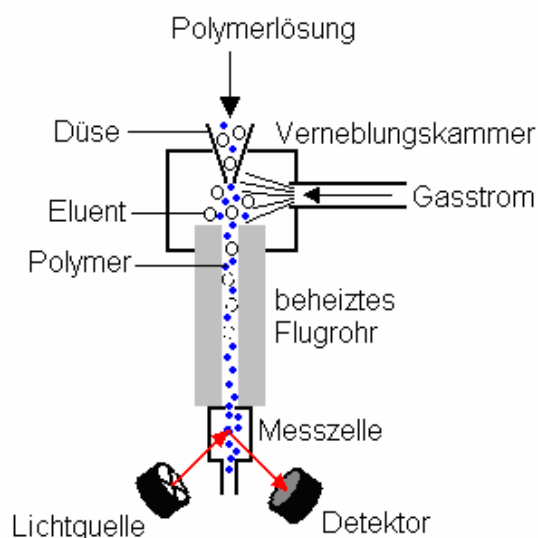


Abb. III.14: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines ELSD

Der Einsatz des ELSD zur Konzentrationsbestimmung ist nur sehr beschränkt möglich, da das Detektorsignal von zahlreichen Einflussfaktoren abhängt, welche bei herkömmlichen Konzentrationsdetektoren keine Rolle spielen. Hauptursache hierfür ist die Abhängigkeit des Streulichtsignals von der Partikelform und -größe. So existiert z. B. eine oft nichtlineare Abhängigkeit des Detektorsignals vom Molekulargewicht, der Konzentration, der chemischen Zusammensetzung und der molekularen Architektur der zu detektierenden Komponente. Zudem wirken sich auch die apparativen Parameter wie Flussrate, Verdampfungstemperatur und Gasflussrate auf die Signalintensität aus [143-144]. Für jedes unbekannte Polymer-Lösungsmittel-System müssen daher vor dem Einsatz des ELSD als Konzentrationsdetektor exakt die Abhängigkeiten geprüft und gegebenenfalls durch eine Kalibrationskurve ausgeglichen werden.

3.2 Molekulargewichtsdetektion

Die absolute Detektion des Molekulargewichts ist für die meisten chromatographischen Anwendungen nur mit einem Streulichtdetektor über einen breiten Molekulargewichtsbereich hinweg möglich. Mit der Lichtstreuung kann ein Intervall von 10^3 bis 10^9 g/mol untersucht werden [145]. Neben der Molmasse sind auch die Moleküldimension und der zweite Virialkoeffizient A_2 zugänglich. Grundlage vieler Lichtstreuendetektoren ist das Prinzip der statischen Lichtstreuung [146-149]. Dieses Prinzip wurde später für Polymerlösungen angewendet und weiterentwickelt [150-155]. Als Messgröße dient die Intensität von kohärenter elastischer Streustrahlung, welche durch die Streuung eines Laserstrahls an den

gelösten Makromolekülen entsteht. Die Streustrahlung zeigt keine Verschiebung der Frequenz im Vergleich zur Primärstrahlung. Durch gegenseitige Überlagerung kann es jedoch zur Verstärkung oder Schwächung durch Interferenz kommen. Die innere Energie der Streustrahlung ist gleich der inneren Energie der Primärstrahlung. Man betrachtet dabei die Streuung der Lichtteilchen als elastischen Stoßvorgang an ruhenden Streuzentren. Die Bildung von kohärenter elastischer Streustrahlung ist erklärbar, wenn man das Streuvolumen in kleine Elementarvolumina einteilt, deren Abmaße wesentlich kleiner sind als die eingesetzte Wellenlänge des Primärlichtes. Die Teilchen im Elementarvolumen bewegen sich zwar einzeln betrachtet, im Mittel wird jedoch ein ruhender Dipol gebildet. Dieser Dipol sendet die Streustrahlung im rechten Winkel zum Primärlicht aus, wodurch sie abhängig vom Streuwinkel ϑ wird. Die Intensität des Streulichtes ist der zeitlichen Schwankung des Polarisierbarkeitsquadrates des Dipols proportional. Diese Schwankung ändert sich wiederum proportional zur Dichte- und Konzentrationsschwankung der Polymerlösung. Somit kann die detektierte Intensität des Streulichtes mit der Lösungskonzentration in Relation gesetzt werden. Das mittlere Schwankungsquadrat der Lösungskonzentration kann über die statistische Thermodynamik durch die osmotische Kompressibilität ausgedrückt werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen der untersuchten Polymerlösungen werden die Dichteschwankungen in der weiteren Betrachtung vernachlässigt. Die Streuintensität wird meist in Form des Rayleigh-Verhältnisses (R_ϑ) verwendet:

$$R_\vartheta = \frac{I(\vartheta)r^2}{I_0 V_D} \quad (\text{III.16})$$

mit

I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichtes

V_D = vom Detektor erfasstes Streuvolumen

r = Abstand Detektor-Streuvolumen

$I(\vartheta)$ = Streuintensität bei Beobachtungswinkel ϑ

Unter Einbeziehung des Brechungsindexinkrements der Polymerlösung sowie durch Verwendung der Virialnäherung für den osmotischen Druck, kann folgender Zusammenhang zwischen Streuintensität, massenmittlerer Molmasse und Konzentration hergestellt werden:

$$\frac{Kc}{R_\vartheta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 \quad (\text{III.17})$$

Diese Gleichung ist jedoch nur für Moleküldurchmesser $< \lambda/20$ gültig (isotropischer Streuer, siehe Abb. III.15), da in diesem Bereich nur ein Streuzentrum pro Makromolekül existiert. K

bezeichnet die optische Konstante, sie enthält alle optischen Parameter des Streusystems, wie z.B. das Brechungsindexinkrement oder die Wellenlänge. A bezeichnet die Virialkoeffizienten. Meistens wird nach A_2 abgebrochen, da A_3 oft sehr klein im Vergleich zu A_2 ist.

Ab einem Molekulargewicht von ca. 10^5 g/mol erreicht der Teilchenradius die Grenze von $1/20$ der Laserwellenlänge (λ). Über diesem Wert sind mehrere Streuzentren in einem Molekül vorhanden, man spricht in diesem Fall auch von einem anisotropischen Streuer. Da die Streustrahlen im Detektor gebündelt werden, ergibt sich ein Gangunterschied der Streustrahlung, welcher mit steigendem Beobachtungswinkel zunimmt. Die so steigende intramolekulare Interferenz führt zur Schwächung der Streulichtintensität, wodurch sich unterschiedliche Streubilder ergeben (siehe Abb. III.15). Über diese Winkelabhängigkeit lässt sich die geometrische Größe der Moleküle bestimmen. Ab 10^6 g/mol sind darüber hinaus zusätzlich auch Aussagen über die Teilchengestalt möglich (siehe Abb. III.15), da das Interferenzbild abhängig von der Verteilung der intramolekularen Streuzentren ist.

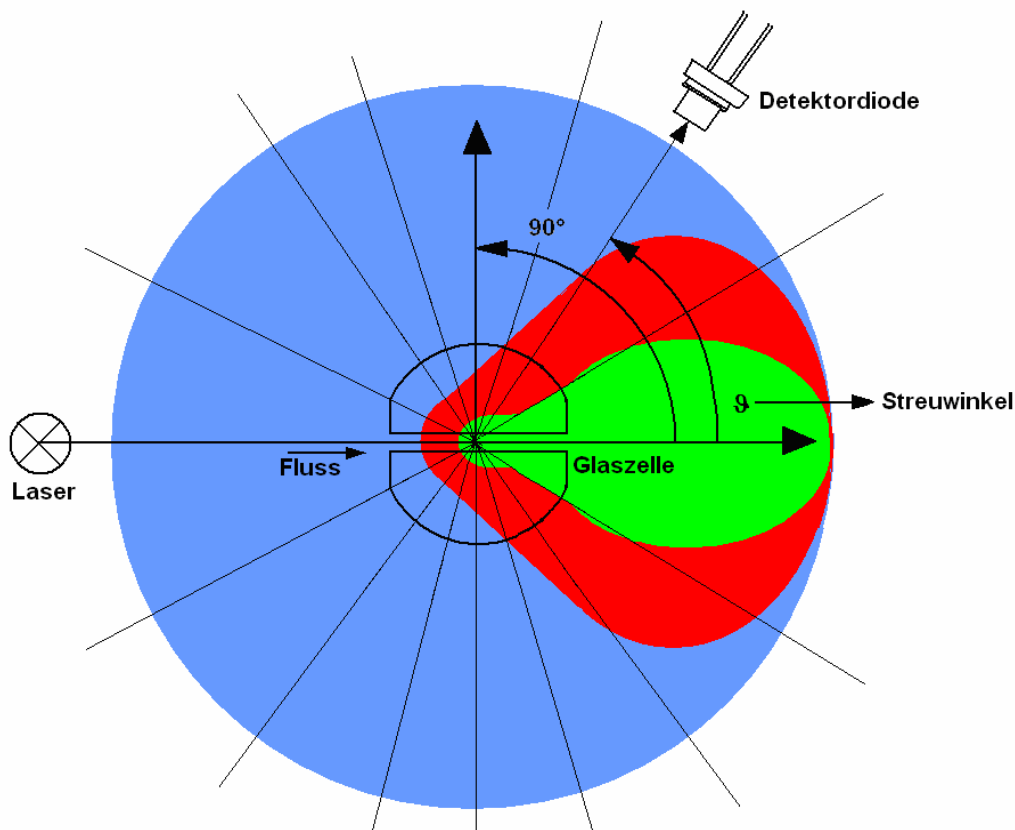


Abb. III.15 : Schematische Darstellung eines Vielwinkel-Lichtstredetektors mit überlagertem Streubild für $R_g \leq \lambda/20$ (blau), $R_g > \lambda/20$ (rot) und $R_g \gg \lambda/20$ (grün)

Die winkelabhängige Schwächung der Streuintensität geht als Formfaktor $P(\vartheta)$ in die Gleichung III.17 ein. Nach Debye ist der Formfaktor auch eine Funktion des Abstandes und

der Zahl der verschiedenen Streuzentren im Molekül. Durch eine Näherung von Zimm und Stockmayer [156] kann der Formfaktor als Funktion des mittleren Trägheitsradienquadrates $\langle R_g^2 \rangle_z$ und des Streuvektors (q) formuliert werden. Die Auswertgleichung für Moleküldimensionen $> \lambda/20$ ergibt sich somit zu:

$$\frac{Kc}{R_\vartheta} = \frac{1}{M_w P(\vartheta)} + 2A_2c = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right] + 2A_2c \quad (\text{III.18})$$

$$\frac{Kc}{R_\vartheta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi^2}{\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle_z \frac{\sin^2 \vartheta}{2} \right] + 2A_2c \quad (\text{III.19})$$

Durch Extrapolation von ϑ und $c \rightarrow 0$ kann aus Gleichung III.19 die massenmittlere Molmasse bestimmt werden. Für $\vartheta \rightarrow 0$ kann bei bekannter Konzentration der 2. Virialkoeffizient ermittelt werden. Für $c \rightarrow 0$ fällt der Wechselwirkungsterm weg. Bei bekanntem Streuwinkel ist es anschließend möglich, das z-mittlere Trägheitsradienquadrat zu bestimmen. Zur Durchführung der Extrapolation existieren mehrere Auftragsvarianten, wie z.B. nach Zimm, Debye, Berry oder Guinier [45, 76, 133, 152, 155-157], deren Grundlage die Darstellung von Einzelkurven für jeweils gleiche Streuwinkel und Konzentrationen ist, wodurch die getrennte Extrapolation dieser Werte möglich wird. Bei der online-Messung wird die Extrapolation für jeden Datenpunkt des Chromatogramms durchgeführt. Durch diese Möglichkeit können unter Berücksichtigung des Konzentrationssignals einer Probe neben den Mittelwerten auch die Molmassen- und Radienverteilungen berechnet werden. Die Radiendetektion ist jedoch in jedem Fall auf die Molmassenbereiche beschränkt, welche einem Teilchendurchmesser $> \lambda/20$ entsprechen. Die Kombination der absoluten Molmassenwerte mit den zugehörigen Trägheitsradien ermöglicht zudem Aussagen über die Kettenstruktur der Polymerprobe.

Die Abhängigkeit des Streulichts vom Detektionswinkel ist für sehr große Moleküldimensionen ($>10^6$ g/mol) nicht mehr linear. Zur korrekten Bestimmung des Molekulargewichts bei $R_g > \lambda/20$ muss in jedem Fall auf den Winkel mit 0° extrapoliert werden, was bei einer nichtlinearen Winkelabhängigkeit ($R_g \gg \lambda/20$) problematisch wird. Um trotz komplexer Streufunktionen korrekte Molekulargewichte für sehr große Moleküle zu ermitteln, werden apparativ zwei Strategien verfolgt. Bei der Kleinwinkellichtstreuung (LALLS) [158-160] bedient man sich neben dem 90° -Winkel eines sehr kleinen Streuwinkels von bis zu 7° [161]. Dessen Streulichtsignal wird dann zur Molekulargewichtsextrapolation verwendet, der Messwert wird somit direkt als 0° -Wert angenommen. In der modernen

Polymeranalytik werden bevorzugt Vielwinkel-Lichtstreuendetektoren (MALLS) eingesetzt. Sie verfügen über mehrere Detektordioden bei verschiedenen Streuwinkeln, wodurch eine simultane Erfassung aller Winkel realisiert wird (siehe Abb. III.15). Die nichtlineare Winkelabhängigkeit des Streulichtes kann durch die vielen Messpunkte über eine Polynomfunktion sehr gut angenähert werden. Meist wird bei Analysen von sehr hochmolekularen Polymeren direkt der Random-Coil Auswerte-Algorithmus verwendet. Dabei handelt es sich prinzipiell um eine Debye-Auswertung. Jedoch wird der Formfaktor für ein statistisches Knäuel mit in die Debye-Funktion integriert und dann, entsprechend dieses komplexeren Zusammenhangs, ein passendes Polynom angenähert. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn das Makromolekül in der Lösung wirklich ein statistisches Knäuel ausbildet und somit die entsprechende Formfunktion des Streulichtes gegeben ist. Für stäbchen- oder kugelförmige Geometrien muss auf das herkömmliche Näherungsverfahren bzw. andere Methoden zurückgegriffen werden. Neben der Bestimmung des Molekulargewichts hat die Radianabhängigkeit auch einen extremen Einfluss auf das z-mittlere Trägheitsradienquadrat, welches aus dem Anstieg der Winkelabhängigkeit ermittelt wird. Für eine korrekte Radianbestimmung von sehr großen Strukturen ist somit immer eine Mehrwinkeldetektion notwendig, da sonst stark verfälschte Werte zu erwarten sind. Da auch bei Kleinwinkellichtstreuendetektoren meist nur linear mit zwei Winkeln (90° und Kleinwinkel) extrapoliert werden kann, sind beim LALLS die R_g -Werte fehlerbehaftet.

Über den Trägheitsradius kann in Zusammenhang mit den detektierten Molekulargewichtswerten eine Aussage zur Molekülstruktur der gelösten Polymerprobe getroffen werden. Die Struktur eines Makromoleküls in Lösung wird einerseits von den Materialeigenschaften, andererseits aber auch durch äußere Einflüsse bestimmt [162]. Die polymerabhängigen Größen sind z.B. Art und Anzahl der Monomere und deren Verknüpfung, Verzweigungen sowie intra- und intermolekulare Wechselwirkungen. Die wichtigsten äußeren Einflussfaktoren sind Temperatur, Konzentration sowie die Art des Lösungsmittels. Sofern es sich bei den Strukturen in Lösung nicht um Partikel handelt, ist es schwierig die exakte Größe zu bestimmen, da das Polymer meist in einer regellosen Knäuelstruktur vorliegt. Die zur Charakterisierung herangezogenen Messgrößen spiegeln oft nur den zeitlichen Mittelwert verschiedener Konformationen mit gleicher potentieller Energie wider [163]. Häufig wird die Gestalt eines Polymerknäuels mit dem Fadenabstand oder dem Trägheitsradius erfasst [164-165]. Das mittlere Fadenabstandsquadrat bzw. der End-zu-End-Abstand $\left(\sqrt{\langle h^2 \rangle}\right)$ gibt an, wie weit Anfang und Ende des Makromoleküls im zeitlichen Mittel voneinander entfernt sind. Eine messtechnisch besser erfassbare Größe ist der

Trägheits- bzw. Gyrationradius. Diese Größe kann für beliebige Teilchenformen angegeben werden. Der Trägheitsradius ist definiert als:

$$R_g = \left(\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \right)^{1/2} \quad (\text{III.20})$$

mit

r_i = Abstand der Massepunkte m_i vom Schwerpunkt des Polymermoleküls

Für den wechselwirkungsfreien Theta-Zustand heben sich attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel gegenseitig auf, der Trägheitsradius lässt sich für diesen Spezialfall als Funktion des Fadenabstandes ausdrücken:

$$R_g^2 = \frac{1}{6} h^2 \quad (\text{III.21})$$

Der Trägheitsradius ist über die Lichtstreuung durch die intramolekulare Interferenz zugänglich. Die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht kann über die folgende Beziehung beschrieben werden:

$$R_g = K_{LS} M^\beta \quad (\text{III.22})$$

Die Parameter K_{LS} und β sind wiederum abhängig von der Polymerart und dem Lösungsmittel. Bei bekanntem Radius und bekannter Molmasse kann über den Exponenten β eine Aussage zur Lösungsstruktur des Polymers gemacht werden. Es ergeben sich zwei Extremfälle. Für $\beta = 1/3$ nimmt das Polymer die Form einer kompakten Kugel an, für $\beta = 1$ ergibt sich eine Stäbchenform des Moleküls, die Länge des Stäbchens ist dabei proportional zum Molekulargewicht. Der häufigste Fall ist der eines statistischen Knäuels. Die R_g -M-Kurve liegt dabei zwischen der Kugel- und der Stäbchenform mit einem Anstieg von 0,5 für ein ideales Knäuel und 0,6 für ein reales Knäuel in einem guten Lösungsmittel [45, 76, 165-166]. Die Ermittlung der R_g -M-Kennwerte erfolgt meist durch die doppelt logarithmische Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht. Der Exponent β lässt sich so als Anstieg der Verteilungskurve und K_{LS} als Ordinatenschnittpunkt ermitteln.

Sind Langkettenverzweigungen in den Polymerketten enthalten, so kommt es zur sog. Molekülkontraktion; die Segmentdichte im Inneren des Knäuels ist erhöht. Bei gleichem Radius weist das verzweigte Makromolekül somit ein höheres Molekulargewicht auf. Sind die Verzweigungen gleichmäßig über alle Moleküle verteilt, so wird die R_g -M-Beziehung einen anderen Anstieg und Ordinatenschnittpunkt haben, als man für das jeweilige lineare Polymer-Lösungsmittel-System erwarten würde. Meistens sind jedoch nicht alle Ketten von den

Verzweigungen betroffen, so dass der Kurvenverlauf eine Überlagerung der Radien von linearen und verzweigten Ketten wiedergibt. Häufig ist auch eine Verringerung des Anstieges β bei hohen Molmassen beobachtbar, wodurch es zum Abknicken der R_g -M-Beziehung kommt. Eine starke Abweichung zwischen linearer und verzweigter Probe weist auf einen entsprechend hohen Verzweigungsgrad hin. Eine allgemein gültige Größe für die Molekülkontraktion stellt der Kontraktionsfaktor dar:

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_v}{\langle R_g^2 \rangle_l} \quad (\text{III.23})$$

Dabei wird das Trägheitsradienquadrat der verzweigten Probe mit dem einer linearen Referenz für die jeweilige Molmasse ins Verhältnis gesetzt. Über den Vergleich des Verzweigungsgrades können dann unterschiedlich verzweigte Polymere gut miteinander verglichen werden [167-168].

IV. Ergebnisse und Diskussion

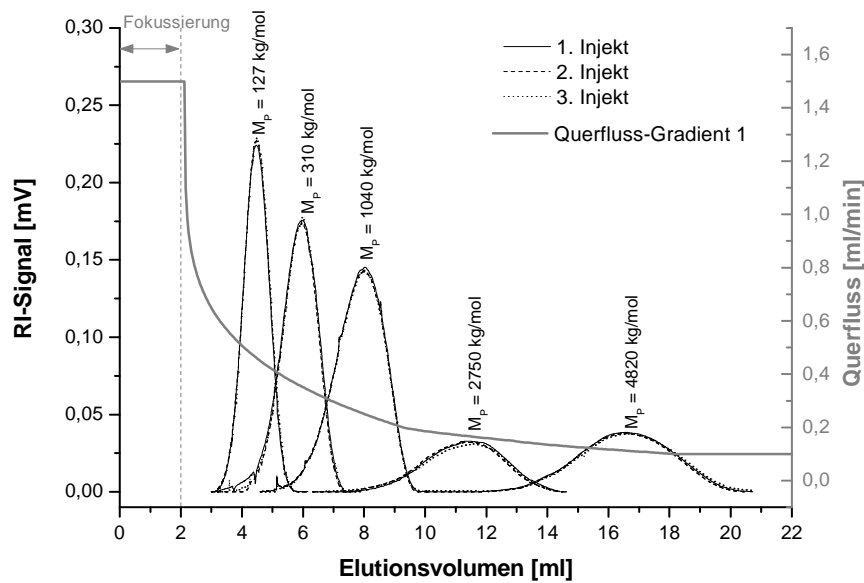
1. Charakterisierung und Optimierung des HT-AF4-Systems

1.1 Messungen bei Raumtemperatur

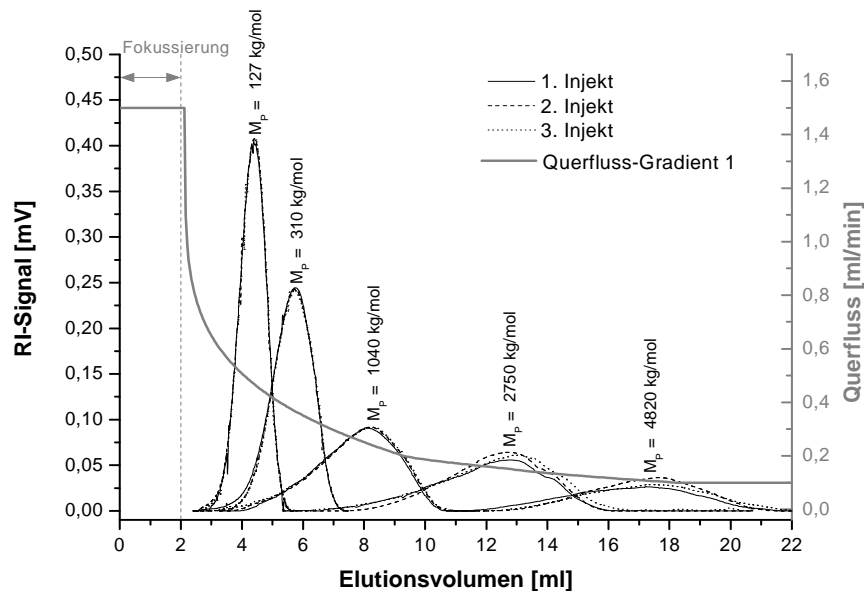
Da es sich bei der verwendeten HT-AF4 Anlage um einen der ersten Prototypen für die zukünftige Serienproduktion handelte, wurde dem eigentlichen Einsatz bei hoher Temperatur eine umfassende Prüfung der Leistungsfähigkeit und Reproduzierbarkeit unter Umgebungstemperaturbedingungen (Lösungsmittel: THF, Temperatur: 25°C) vorangestellt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Performance des HT-Gerätes mit den oft schon standardmäßig verwendeten Raumtemperatur-FFF-Systemen, aber auch mit der herkömmlichen SEC-Analyse. Außerdem können leicht Veränderungen an der Anlage vorgenommen werden, ohne lange Abkühl- und Equilibrierzeiten beachten zu müssen. Ein wichtiger Grund ist auch die Möglichkeit der Analyse von gut definierten PS-Standardmaterialien, welche bei hoher Temperatur zum Teil degradieren könnten [168-170]. Eine Verfälschung der Messergebnisse wäre die Folge.

1.1.1 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen

Um die Qualität der AF4-Methode beurteilen zu können, wurden vor Beginn der eigentlichen Probentrennungen umfangreiche Grundlagenuntersuchungen an eng verteilten PS-Standards sowie breit verteilten, technischen PS-Proben durchgeführt. Ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit einer Separationstechnologie ist die Reproduzierbarkeit der Messungen. Zu diesem Zweck wurden PS-Standards mit verschiedenen Molekulargewichten unter Verwendung eines exponentiellen Querflussgradienten separiert. Der dazu eingesetzte PL GPC220-Chromatograph ist mit einem Injektionssystem ausgestattet, welches nach jedem Injektionsschritt die Probe im Probenfläschchen mit einer geringen Menge an Flussmittel verdünnt. Aus diesem Grund wurde für jede Wiederholungsmessung eine neue Probe mit der jeweils gleichen Konzentration verwendet. Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsmessung sind in Abb. IV.1 a-b) dargestellt.



(a)



(b)

Abb. IV.1: Überlagerung von Fraktogrammen aus der AF4, PS-Standards, Mehrfachinjektion, Querflussgradient überlagert dargestellt

(a) Hochtemperaturkanal mit Keramikmembran (HT-1)

(b) Raumtemperaturkanal mit Celluloseregeneratmembran (AT-1)

Getestet wurden sowohl zwei Hochtemperaturkanäle (HT-1 und 2), als auch ein Kanal mit einer Celluloseregeneratmembran (AT-1), welcher ausschließlich bei Umgebungstemperaturmessungen verwendet wird. In Abb. IV.1 a) erkennt man eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen. Auffällig ist jedoch die starke Peakverbreiterung, welche mit steigender

Molmasse deutlich zunimmt. Diese kann zu einem verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis, bedingt durch die reduzierten Signalintensitäten, führen. Um zu klären, ob auch die verbreiterten Fraktogramme negative Auswirkungen auf die Molmassendetektion haben, wurden die differentiellen Molekulargewichtsverteilungskurven für alle mit der AF4 separierten PS-Standards aus den Lichtstreu- und RI-Signalen berechnet. In Abb. IV.2 sind einige der Verteilungen abgebildet. In Tabelle IV.1 wurden die zugehörigen Massenmittelwerte sowie die Polydispersitäten (PD) den Herstellerangaben gegenübergestellt.

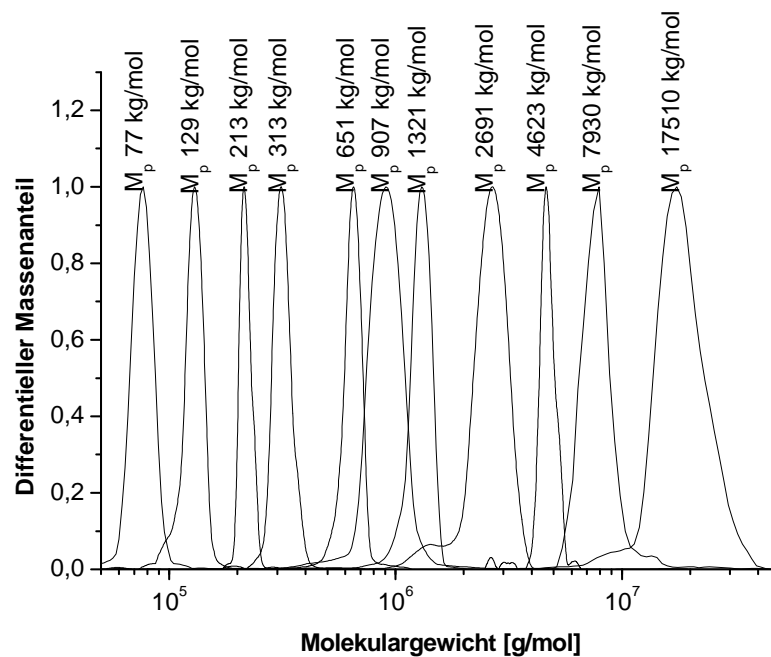


Abb. IV.2: Molekulargewichtsverteilungen von PS-Standards aus der AF4-Separation mit Kanal HT-1, berechnet aus den Lichtstreu- und RI-Daten, gemessene Molekulargewichte am Peakmaximum beschriftet

M_w [kg/mol] (Hersteller)	M_w [kg/mol] (AF4)	M_p [kg/mol] (Hersteller)	M_p [kg/mol] (AF4)	PD (Hersteller)	PD (AF4)
-	76	68	77	1,05	1,01
-	128	127	129	1,05	1,02
226	219	246	213	1,06	1,03
-	317	310	313	1,05	1,08
644	645	659	651	1,03	1,02
1000	978	1040	907	1,06	1,08
-	1270	1260	1321	1,06	1,11
-	2594	2750	2691	1,06	1,02
4360	4678	4820	4623	1,14	1,10
8090	8310	8910	7930	1,17	1,09
16800	16237	21100	17510	1,33	1,31

Tab. IV.1: Kennwerte der Verteilungskurven von PS-Standards, separiert mit der AF4 in Kanal HT-1, berechnet aus den Lichtstreudaten, mit zugehörigen Herstellerangaben

In der Abb. IV.2 sowie in Tab. IV.1 erkennt man deutlich, dass die Peakbreite aus dem Elugramm keinen Einfluss auf die gefundenen Molekulargewichte hat. Auch für die in einer sehr breiten Bande eluierenden, hochmolekularen Standards ergeben sich nach der Auswertung enge Verteilungskurven. Die Molekulargewichtsmittelwerte und Polydispersitäten stimmen mit den Herstellerangaben gut überein.

Bei der Analyse von polydispersen Proben sind im AF4-Kanal sehr viele Makromoleküle mit verschiedensten Molekulargewichten vorhanden. Im Vergleich zur Analyse von nahezu monodispersen Material könnten demnach Unterschiede in den Trennbedingungen auftreten. Aus diesem Grund wurde ebenfalls eine polydisperse PS-Probe (PS-L1) mehrfach mit der AF4 separiert und die Molmasse berechnet. Das Fraktogramm ist in Abb. IV.3 dargestellt. In Tabelle IV.2 sind die zugehörigen Mittelwerte und Polydispersitäten aufgelistet.

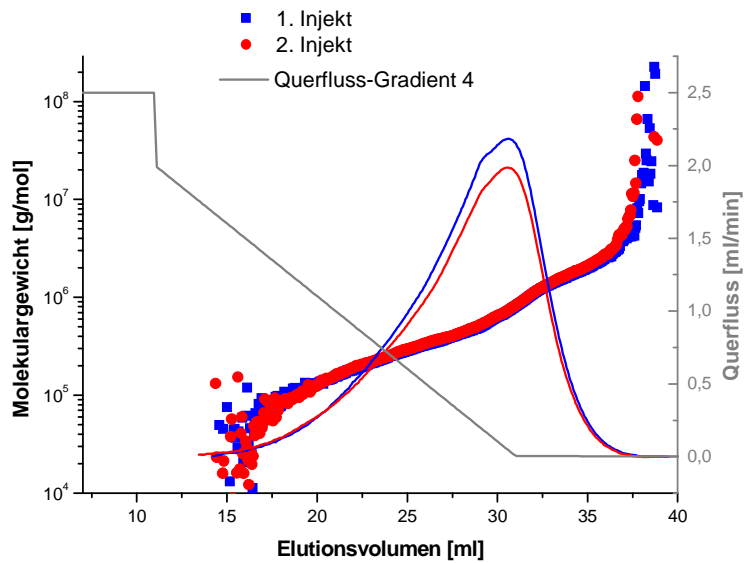


Abb. IV.3: Überlagerung der Fraktogramme von zwei Injekts der Probe PS-L1 (Kanal HT-1), RI-Signal überlagert, Molmassenwerte berechnet aus den Lichtstreu- und RI-Daten

Injekt	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z$ [nm]	PD
1	638	370	33,9	1,72
2	628	366	33,6	1,72

Tab. IV.2: Molekulargewichtsmittelwerte und Polydispersitäten zu den Messungen in Abb. IV.3

Abb. IV.3 und die Daten in Tab. IV.2 zeigen, dass auch im Falle der Trennung von polydispersen Proben in THF eine sehr gute Reproduzierbarkeit mit dem, eigentlich für die Hochtemperaturanalyse entwickelten, HT-AF4-Gerät erzielt werden kann.

1.1.2 Vergleich verschiedener Membranmaterialien

Die AF4 bei Raumtemperatur wird heute schon standardmäßig zur Separation von Polymeren oder großen Biomolekülen verwendet, welche in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln löslich sind [61-67]. Dabei kommen häufig Membranmaterialien, wie z.B. Celluloseregenerat [57, 111, 171-182], Celluloseacetat [183], Polysulfon [125, 184-185], Polyethersulfon [175], Polycarbonat [186-187] oder Polyaramid [188] zum Einsatz, welche teilweise sehr geringe Porengrößen aufweisen und damit nur niedrige Molekulargewichtsverluste verursachen. Zur

Charakterisierung von Polyolefinen sind jedoch Temperaturen über 130°C notwendig [30-34], um das Polymer auflösen zu können. Die hohen Temperaturen in Verbindung mit chlorierten Lösungsmitteln, wie z.B. *ortho*-Dichlorbenzol oder 1,2,4-Trichlorbenzol, erfordern die Verwendung von Spezialmembranen aus inertem anorganischen Material. Um die neuartige HT-AF4-Anlage in Ihrer Qualität und Leistungsfähigkeit beurteilen zu können, ist daher zunächst ein Vergleich dieser Keramik-Membranen mit einem klassischen Produkt aus der Raumtemperatur-AF4 notwendig. Zur besseren Vergleichbarkeit der Trennbedingungen, wurden beide Systeme in THF bei einer Temperatur von 25°C untersucht. Als Referenzmaterial wurden PS-Standards verwendet, da diese standardmäßig auch in der SEC bei den genannten Bedingungen verwendet werden und somit eine gute Vergleichbarkeit der AF4 mit herkömmlichen Trenntechniken gewährleistet ist. Ein weiterer Grund ist die Tatsache, dass PS auch noch mit hohen Molekulargewichten sehr eng verteilt hergestellt werden kann [189-190], wodurch sich dieses Material hervorragend als Modellsubstanz für die AF4 eignet.

Um die Leistungsfähigkeit der Keramikmembran in Bezug auf Trennqualität und Rückhaltevermögen unterschiedlicher Molmassen zu testen, wurden identische Kanäle mit zwei HT-fähigen Keramikmembranen (HT-1 und 2) sowie einer handelsüblichen Cellulose-regeneratmembran (AT-1) ausgestattet. Anschließend wurden PS-Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten in den verschiedenen Kanälen unter identischen Bedingungen separiert. Für alle drei Kanäle wurde exakt das gleiche exponentiell abnehmende Querflussprogramm verwendet, wodurch alle Elutionsvolumina vergleichbar sind. Die Fraktogramme für eine der Keramikmembranen und für die Cellulose-regeneratmembran sind in Abb. IV.1 a-b) dargestellt. Beide Kanäle zeigen ein vergleichbares Retentionsverhalten der getesteten Proben und gute Reproduzierbarkeiten der Messungen. Die Peakbreite nimmt, unabhängig vom Membranmaterial, mit steigendem Molekulargewicht bzw. Elutionsvolumen zu. In Abb. IV.4 sind die gemessenen Kalibrationskurven für alle drei getesteten Kanäle dargestellt. Diese wurden durch Auftragung des, vom Produzenten angegebenen, Molekulargewichts am Peakmaximum gegen das jeweilige Elutionsvolumen erhalten.

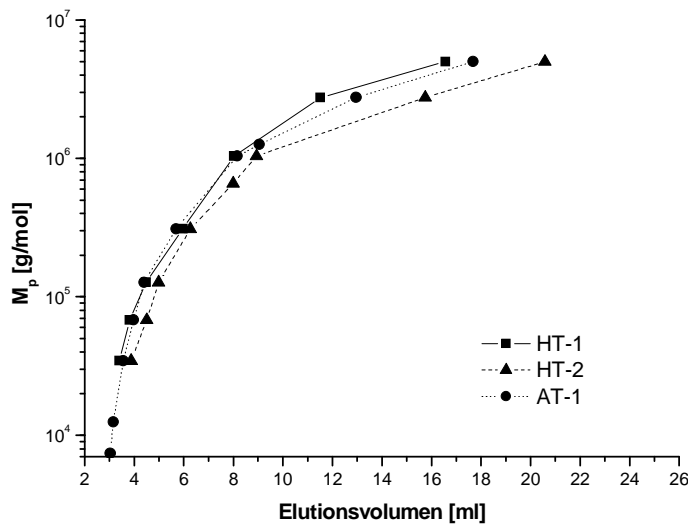


Abb. IV.4: Kalibrationskurven für verschiedene AF4-Kanäle, erstellt mit PS-Standards, Auftragung Molekulargewicht am Peakmaximum gegen Elutionsvolumen

Die Überlagerung der drei Kurven zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den verschiedenen Membranarten. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, dass die Trennleistung weitgehend unabhängig vom verwendeten Membranmaterial ist. Der zu hohen Molmassen hin abknickende Verlauf der Kurven resultiert wahrscheinlich im Wesentlichen aus der hohen Selektivität der AF4-Methode für sehr große Moleküle [191]. Für die Celluloseregeneratmembran konnten zusätzlich auch noch PS-Standards mit molaren Massen unter 20 kg/mol detektiert werden. Daraus ergibt sich für die Cellulosemembran eine viel geringere untere Molmassen-Rückhaltegrenze als für die beiden Keramikmembranen.

Um den Verlust an Polymermaterial eingehender zu untersuchen, wurden die Wiederfindungsraten für alle mittels AF4 separierten PS-Standards bestimmt. Dazu wurde das RI-Signal im SEC-Modus unter Annahme einer Konzentrationswiederfindung von 100% mit einem PS-Standard kalibriert. Die relative Wiederfindungsrate ist in Abb. IV.5 gegen den zugehörigen Molekulargewichtswert am Peakmaximum aufgetragen.

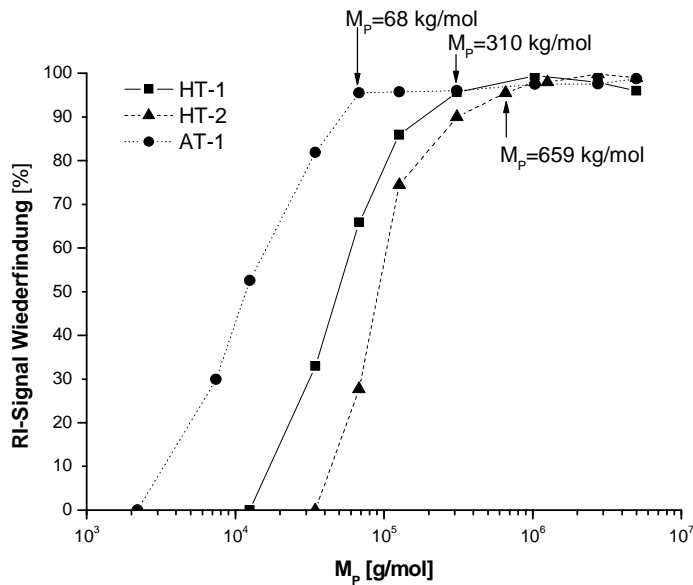


Abb. IV.5: Prozentuale Konzentrationswiederfindung in der AF4 für verschiedene PS-Standards aufgetragen gegen das Molekulargewicht am Peakmaximum (Herstellervorgabe)

In Abb. IV.5 erkennt man für die Keramikmembranen schon unterhalb einer Molmasse von 310 bzw. 659 kg/mol (Kanal HT 1 und HT 2) einen deutlichen Einbruch der Wiederfindungsrate. Dieser Wert stellt jeweils die obere Verlustgrenze der jeweiligen Membran dar. Für die Cellulosemembran nimmt die Wiederfindung erst unterhalb von $M_p = 68$ kg/mol signifikant ab. Die untere Verlustgrenze (oder Cut-Off) ist durch den Kompletterverlust der injizierten Polymermoleküle definiert. Aus den Messungen ergibt sich für die Cellulosemembran ein Wert von $M_p < 7,4$ kg/mol. Die Herstellerangabe von 0,3 kg/mol (Postnova Analytics GmbH, Landsberg/Lech, Deutschland) wird somit nicht erreicht. Für die Keramikmembranen (gleicher Hersteller) beträgt die angegebene untere Verlustgrenze 50 kg/mol. Für beide getesteten Membranen wurde ein Wert von $M_p < 27$ kg/mol und 68 kg/mol festgestellt (Kanal HT-1, HT-2). Eine sinnvollere Angabe zur Membranqualität stellt sicherlich die obere Verlustgrenze dar, da auch ein partieller, molekulargewichtsabhängiger Verlust von Probenmolekülen schon zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Da jedoch die untere Verlustgrenze bei deutlich kleineren Molekulargewichten liegen kann, wird diese meist von den Herstellern verwendet und somit eine kleinere Porengröße suggeriert.

Für die spätere Analyse von Polyethylen oder Polypropylen in 1,2,4-TCB bei 145°C ist zu beachten, dass diese Polymere im Vergleich zu den PS-Standards ein anderes

Molekulargewicht bei gleichem hydrodynamischem Knäuelvolumen haben [76, 164, 192]. Das hydrodynamische Volumen ist definiert durch:

$$V_h = [\eta] \cdot M \quad (\text{IV.1})$$

Dabei ist $[\eta]$ die Grenzviskosität des Polymers und M das Molekulargewicht. Die Grenzviskosität entspricht dem Viskositätsbeitrag eines Polymerteilchens. Sie repräsentiert den auf eine unendliche Verdünnung extrapolierten Wert der reduzierten Viskosität.

Der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Grenzviskosität kann dann mit Hilfe der Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung für ein spezifisches Polymer-Lösungsmittelsystem beschrieben werden [193-197]:

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha \quad (\text{IV.2})$$

K_η und α werden auch als Mark-Houwink-Konstanten bezeichnet. K_η wird empirisch ermittelt, α beschreibt die Aufweitung des Polymerknäuels und kann Werte von 0 (kompakte Kugel) bis 2 (Stäbchen) annehmen.

Mit Hilfe von Gleichung IV.1.1 und IV.1.2 sowie mit den Kuhn-Mark-Houwink-Parametern, welche für jedes Polymer-Lösungsmittel-System spezifisch sind, kann die molare Masse der PS-Standards (M_A) in die molare Masse der korrespondierenden PE- oder PP-Moleküle (M_B) mit dem gleichen hydrodynamischen Volumen umgerechnet werden nach:

$$M_B = \left(\frac{K_{\eta A} \cdot M_A^{(\alpha_A + 1)}}{K_{\eta B}} \right)^{\frac{1}{\alpha_B + 1}} \quad (\text{IV.3})$$

Um das Ausmaß der Abweichung des Molekulargewichts für unterschiedliche Polymermaterialien zu verdeutlichen, sind in Tab. IV.1.3 die molaren Massen von PE und PP in TCB bei 145°C angegeben, welche dem hydrodynamischen Volumen eines PS-Standards mit $M_w = 100 \text{ kg/mol}$ in THF bei 25°C entsprechen.

A (Ref.)	B	M_A [kg/mol]	M_B [kg/mol]	K_{η A} [ml/g]	α_A	K_{η B} [ml/g]	α_B
PS in THF 25°C	HDPE in TCB 145°C	100	54	0,0129 [198]	0,713 [198]	0,0320 [199]	0,746 [199]
	PP in TCB 145°C	100	88			0,0137 [200]	0,750 [200]

Tab. IV.3: Theoretische molare Massen und Kuhn-Mark-Houwink-Parameter für Polymermoleküle mit identischem hydrodynamischen Volumen, unter Verwendung von Gleichung IV.3

PE und PP bilden in TCB deutlich größere Knäuelstrukturen, aus diesem Grund sind die korrespondierenden Molmassen wesentlich kleiner als das Molekulargewicht des PS. Da die auf ihren Molmassenausschluss hin getesteten HT-Membranen später zur Trennung von PE und PP eingesetzt werden sollten, müssen die mit PS-Standards bestimmten Molekulargewichtswerte (Abb. IV.5) ebenfalls umgerechnet werden. Es ergibt sich eine obere Verlustgrenze von $M_w = 165$ bzw. 346 kg/mol für PE (Kanal HT-1 und HT-2) sowie $M_w = 265$ bzw. 555 kg/mol für PP (Kanal HT-1 und HT-2). Unterhalb dieser Massenwerte tritt ein Molekulargewichtsverlust auf, welcher mit weiter abnehmender Molekülgröße immer stärker wird (Abb. IV.1.5). Dieser größen selektive Schwund von Polymermolekülen erfolgt wahrscheinlich durch die Poren der Membranen. Der deutlich geringere Grenzwert für die Cellulosemembran sowie die stärker ausgeprägte partielle Wiederfindung, auch von sehr kleinen Polymermolekülen, wird wahrscheinlich durch eine geringere mittlere Porengröße hervorgerufen. Da die Abnahme der Wiederfindungsrate nicht schlagartig, sondern über einen definierten Molmassenbereich hinweg stattfindet, kann eine relativ breite Porengrößenverteilung für alle getesteten Membranen angenommen werden.

Neben dem molekulargewichtsselektiven Verlust von Makromolekülen scheint ein zusätzlicher Schwund von Probenmolekülen überlagert zu sein, welcher unabhängig von der Teilchengröße ist. In Abb. IV.5 wird nie eine Wiederfindung von exakt 100 % erreicht. Nach Überschreiten der oberen Verlustgrenze für die jeweilige Membran bleibt der maximale Wiederfindungsgrenzwert konstant bei ca. 95 %. Der offensichtlich molekulargewichts-unabhängige Entzug von ca. 5 % der injizierten Probenkonzentration kann möglicherweise

durch einzelne, große Defektstellen in der Membranoberfläche oder in der Abdichtung zwischen Spacer und Kanalwand erklärt werden.

Um den komplexen Prozess des Materialverlustes noch eingehender charakterisieren zu können, wurde eine polydisperse PS-Probe (PS-L1) mehrmals mit der AF4 separiert. Dabei wurde das als Querfluss abgesaugte Lösungsmittel gesammelt und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der so erhaltene Polymerrückstand aus dem Querfluss wurde anschließend wieder in THF gelöst und in die SEC injiziert. In Abb. IV.6 sind die differentielle Molekulargewichtsverteilung des reinjizierten Querflussfiltrates sowie die Verteilungen aus der AF4- und SEC-Messung der Gesamtprobe als Überlagerung dargestellt.

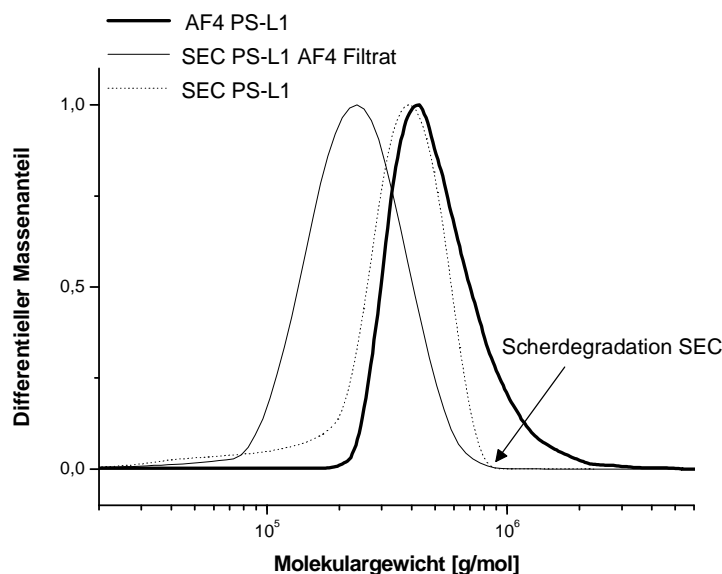


Abb. IV.6: Überlagerung verschiedener differentieller Molekulargewichtsverteilungen von PS-L1: in SEC injiziertes AF4-Filtrat, SEC der Gesamtprobe und AF4 der Gesamtprobe, Querflussgradient siehe Abb IV.3, Kanal HT-1

In der für diese Untersuchungen ausgewählten, polydispersen PS-Probe sind neben hohen Molekulargewichten auch Makromoleküle enthalten, die mit ihrer Kettenlänge weit in den niedermolekularen Bereich hinein reichen. Dies ermöglicht eine sehr gezielte Beobachtung der Abnahme einzelner Molekulargewichte.

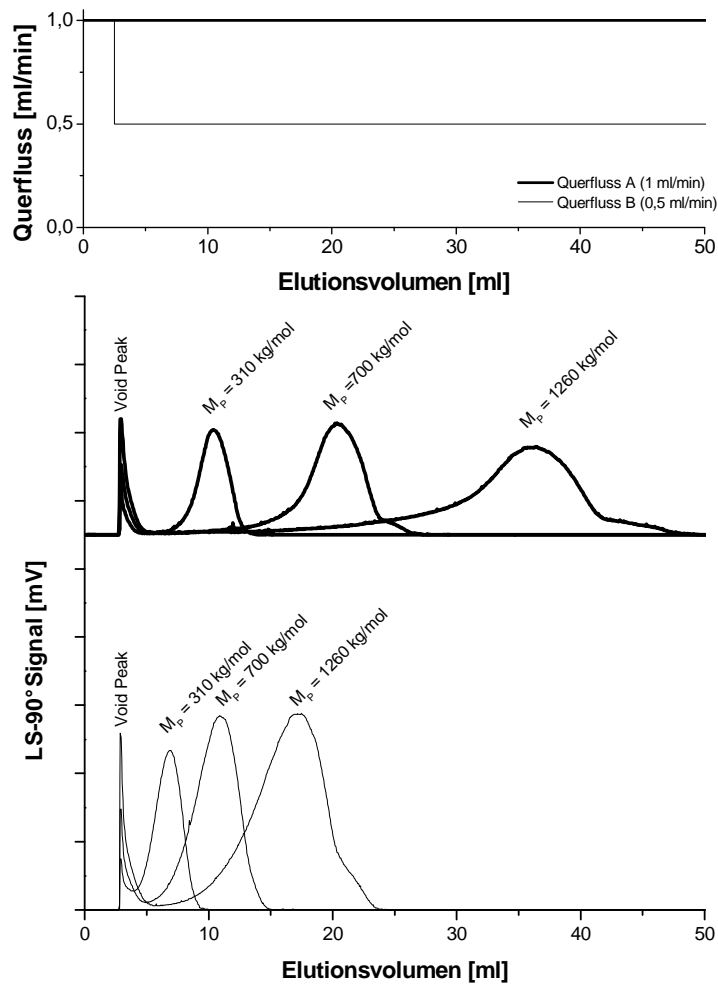
Die Molekulargewichtsverteilung (MMV) der Gesamtprobe aus der AF4 in IV.1 zeigt keine Molmassen unter 150 kg/mol. Dieser Wert liegt innerhalb des Ausschlussintervalls, welches für die Keramikmembran in Kanal HT-2 unter Verwendung von PS-Standards bestimmt wurde ($M_w = 68\text{--}659$ kg/mol, Abb. IV.5). Die MMV aus der SEC-Messung der Gesamtprobe enthält auch noch Molekulargewichte weit unterhalb dieses Schwellenwertes, da bei der SEC-Analyse kein Materialverlust stattfinden kann. Die MMV des AF4-Filtrates hat ihr Maximum

bei ca. $M_w = 150 \text{ kg/mol}$. Sie erstreckt sich somit über den kompletten Molmassenbereich, welcher vom Materialverlust durch die Poren beeinflusst wird (untere bis obere Verlustgrenze). Dies beweist, dass die kleinen Makromoleküle während der AF4-Trennung definitiv durch die Membran abgesaugt wurden. Die MMV des Filtrates enthält aber außerdem geringe Anteile an größeren Molekülen mit Molekulargewichten oberhalb der oberen Verlustgrenze (310 kg/mol). Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich der, auch schon mit PS-Standards bestimmte, molekulargewichtsunabhängige Verlust von Probenmolekülen durch größere Membran- oder Dichtungsdefekte (siehe Abb. IV.5).

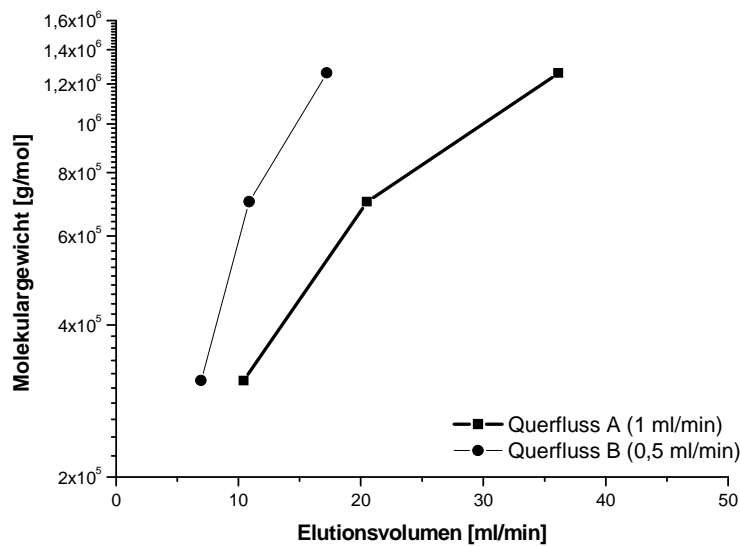
Das Maximum der MMV liegt sowohl für die AF4- als auch für die SEC-Trennung der Gesamtprobe etwa bei 400 kg/mol . Alle MMV-Kurven aus der SEC zeigen keine molaren Massen über 1000 kg/mol , während bei der AF4-Trennung Massen bis ca. 3000 kg/mol detektiert werden konnten. Wahrscheinlich werden im SEC-System sehr lange Polymerketten durch die auftretenden Scherbelastungen in den Fritten und in der Säulenfüllung abgebaut [30, 38-44]. Diese Scherdegradation verhindert eine quantitative Auswertung der Verteilungskurven, da die sehr hohen Molekulargewichte in der SEC fehlen bzw. die Abbauprodukte mit in der niedermolekularen Fraktion detektiert werden.

1.1.3 Wirkungsweise des Querflussfeldes

Um die Wechselwirkung zwischen Querfluss und dem Retentionsverhalten von Polymermolekülen in der AF4 zu erfassen, wurden drei eng verteilte PS-Standards bei zwei verschiedenen, konstanten Querflussgeschwindigkeiten gemessen. Der Injektions- und Fokussierungsschritt wurde für alle Trennungen exakt gleich gestaltet, um definierte Startbedingungen zu gewährleisten. Die verwendeten Querflüsse und die erhaltenen Fraktogramme sowie die sich ergebenden Kalibrationskurven sind in Abb. IV.7 a-b) dargestellt.



(a)



(b)

Abb. IV.7: Einfluss eines konstanten Querflusses auf das Retentionsverhalten von PS-Standards bei unterschiedlichen Querflussgeschwindigkeiten, Kanal HT-1

(a) Fraktogramme

(b) Kalibrationskurven, konstruiert aus den Fraktogrammen in Abb. IV.7 a)

In Abb. IV.7 b) erkennt man für steigende Molekulargewichte und zunehmende Querflussgeschwindigkeiten eine Verstärkung der Retention. Simultan mit dem Trennvermögen nimmt allerdings auch die Bandenverbreiterung deutlich zu (steigende Peakbreite in Abb. IV.7 a)). Eine Erklärung für dieses Verhalten bieten die Flussverhältnisse innerhalb des AF4-Kanals. Im Kanal herrscht eine laminare Schichtenströmung vor, wodurch sich ein parabolisches Strömungsgeschwindigkeitsprofil ausbilden kann. Die Auswirkung des parabolischen Strömungsgradienten auf Polymermoleküle mit unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina ist in Abb. IV.8 schematisch für eine AF4-Trennung dargestellt.

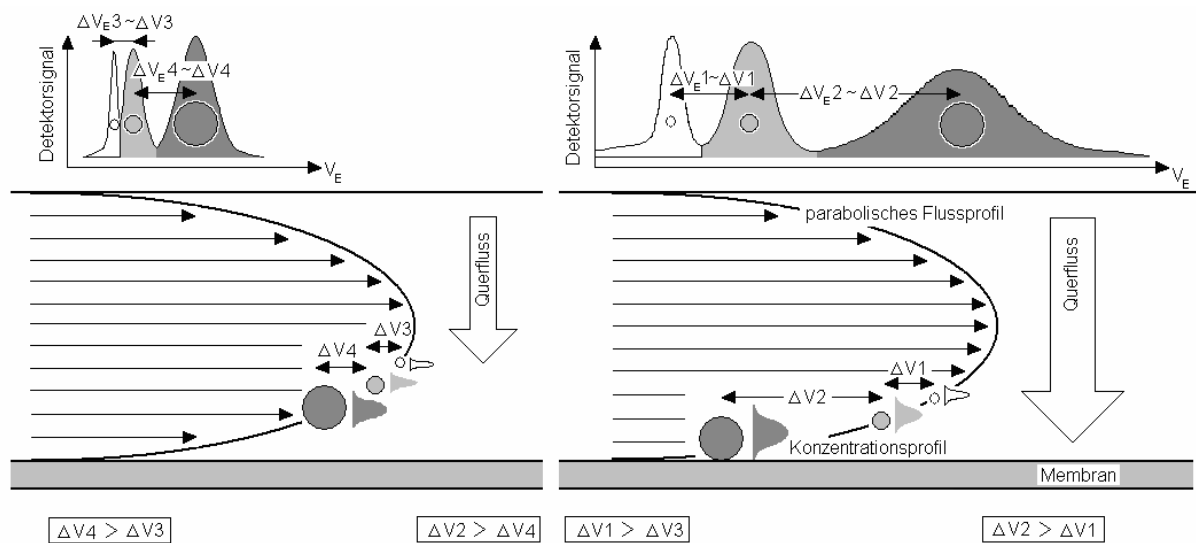


Abb. IV.8: Querschnitt durch einen AF4-Kanal, Schema der Abhängigkeit zwischen Trennqualität, Peakverbreiterung und Querflussgeschwindigkeit für den Fall einer fokussierenden FFF [76], ΔV_E = Unterschied im Elutionsvolumen, ΔV = Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit (vergrößert sich in Wandnähe durch das exponentiell zunehmende Geschwindigkeitsgefälle)

Der Geschwindigkeitsgradient wird von der Kanalmitte zur Akkumulationswand hin immer steiler. Aus diesem Grund vergrößert sich das Elutionsvolumen für jedes Polymermolekül proportional zur entsprechenden Strömungsgeschwindigkeit, welche in der jeweiligen Kanalhöhe vorherrscht. Dieser Vorgang führt zu der beobachteten, molekulargewichtsabhängigen Vergrößerung des Elutionsvolumens. Durch den nichtlinearen Verlauf des Gradienten vergrößert sich auch der Elutionsunterschied zwischen den einzelnen Molmassen einer Probe überproportional, zugunsten einer besseren Separation hoher Molekulargewichte (Abb. IV.7, IV.8). Die Verstärkung des Querflusses führt zu einer allgemeinen Zunahme der Retention aller Polymermoleküle, da diese durch die höhere

Querkraft alle näher an die Akkumulationswand, also in einen Bereich mit steilerem Geschwindigkeitsgradienten und im Mittel langsamerer Strömungsgeschwindigkeit, gezwungen werden. Die hohen Molekulargewichte haben sehr kleine Diffusionskoeffizienten. Sie werden daher am stärksten von der jetzt größeren Querkraft beeinflusst und müssen sich einem entsprechend wandnäheren Bereich anordnen. Für zwei größere Teilchen ist der Geschwindigkeitsgradient jetzt wesentlich steiler, als für zwei Strukturen mit kleinerem Molekulargewicht (Abb. IV.8). Es ergibt sich somit ein verstärkter Elutionsunterschied für die großen Partikel. Neben der selektiven Retention aufgrund des Geschwindigkeitsprofils, werden in der FFF große Strukturen verstärkt von der Trennkraft beeinflusst. Dieser Umstand führt zusätzlich zu einer größeren Wandnähe der hohen Molekulargewichte und somit zu einer höheren Retentionszeit verglichen mit kleineren Strukturen [201-204].

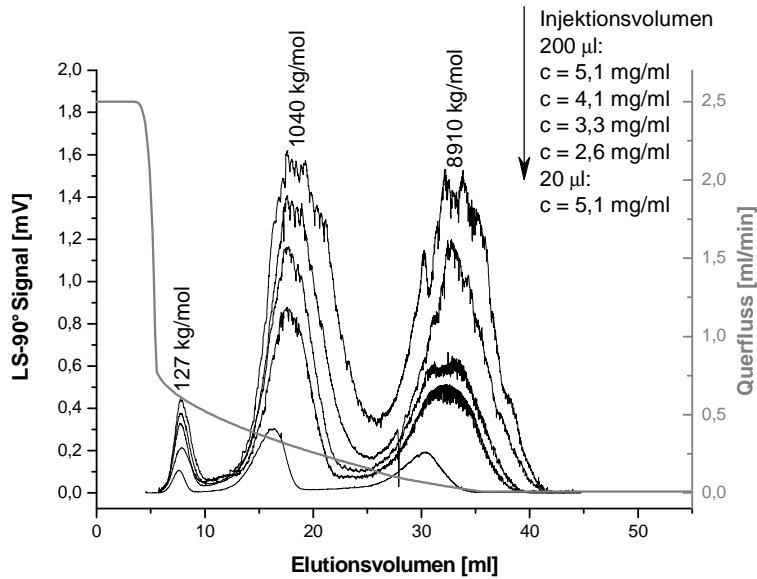
Wie in Abb. IV.7 deutlich wird, nimmt auch die Bandenverbreiterung mit steigendem Molekulargewicht und steigender Querflussgeschwindigkeit zu. Damit scheint die Bandenverbreiterung grundsätzlich den gleichen Einflussparametern wie das Retentionsvermögen zu unterliegen. In der Literatur wird die Bandenverbreiterung in einem Kanal häufig durch eine diffusionsbedingte Zonenverbreiterung sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung erklärt [61, 205-206].

Den stärkeren Einflussparameter stellt hierbei wahrscheinlich die vertikale Diffusion dar, weil sie in Richtung des Geschwindigkeitsgradienten verläuft. Eng verteilte Polymerstandards können näherungsweise als monodispers betrachtet werden, d.h. es sind fast ausschließlich Makromoleküle mit gleichem Molekulargewicht in der Probe enthalten. Aufgrund der Eigendiffusion der Teilchen wird sich zwangsläufig ein Konzentrationsprofil sowohl in Flussrichtung als auch entlang des Kanalquerschnitts ausbilden. Durch den vertikalen Konzentrationsgradienten befinden sich dann Moleküle mit gleichem hydrodynamischem Volumen in mehreren benachbarten Strömungsschichten mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit (vgl. Abb. IV.8). Die Folge sind verschiedene Elutionszeiten von Partikeln mit der gleichen Größe, was sich anschließend im Fraktogramm als Bandenverbreiterung widerspiegelt. Die Breite des jeweiligen Peaks ist somit abhängig vom Geschwindigkeitsunterschied zwischen den Strömungsschichten an den beiden Enden des jeweiligen Konzentrationsprofils (Abb. IV.8). Diese Unterschiede vergrößern sich mit steigendem Molekulargewicht und Querfluss durch die zunehmende Steilheit des Flussgradienten nahe der Akkumulationsmembran. Aus diesem Grund muss für eine bessere Separation zweier Molekulargewichte immer auch eine Verstärkung der Bandenverbreiterung in Kauf genommen werden. Abb. IV.7 a) zeigt jedoch sehr deutlich, dass der Retentionseffekt

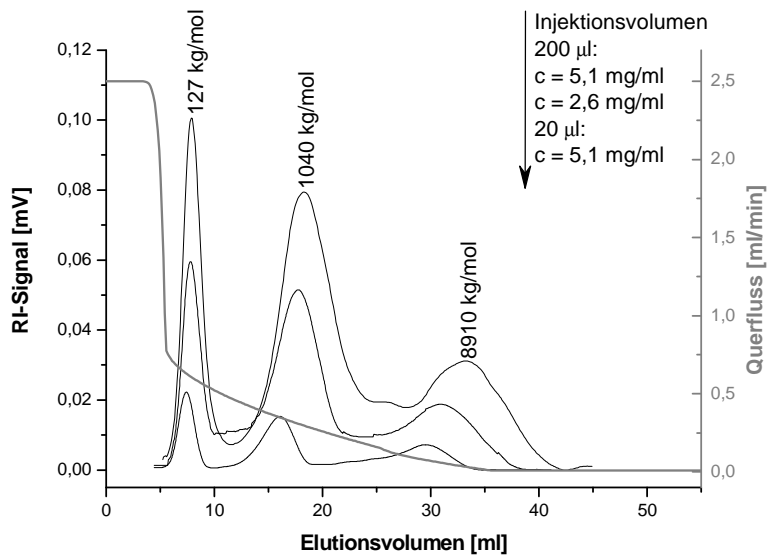
stärker als der Verbreiterungseffekt ist. Die Signale der einzelnen PS-Standards sind bei erhöhtem Querfluss trotz der verstärkten Bandenverbreiterung nahezu basisliniengetrennt. Innerhalb des Trennbereichs nach dem normalen FFF-Mechanismus kann also durch Erhöhung des Querflusses immer eine bessere Separation erreicht werden. Begrenzungen ergeben sich lediglich durch die entsprechend langen Retentionszeiten und die damit verbundene erhöhte Analysendauer.

Da analog zur Retention auch die Peakverbreiterung durch eine Verstärkung des Querflusses zunimmt, muss die Bandenverbreiterung zusätzlich konzentrationsabhängig sein. Um diese Abhängigkeit zu überprüfen, wurde ein Gemisch aus 3 PS-Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen und Injektionsvolumina in die AF4 injiziert und separiert. Die erhaltenen Fraktogramme sind in Abb. IV.9 a-b) überlagert.

Sowohl das Lichtstreu- als auch das Konzentrationssignal zeigen bei Verringerung der Konzentration bzw. des injizierten Volumens der Probe eine deutliche Abnahme der Peakbreite. Das vertikale Konzentrationsprofil im Kanal verengt sich durch die geringere Menge an Makromolekülen gleicher Größe [207] und umschließt somit eine geringere Anzahl an Strömungsschichten. Das verengte Geschwindigkeitsintervall zwischen Beginn und Ende des Konzentrationsprofils führt anschließend zur Bandenverengung im Fraktogramm. In der Abb. IV.9 ist gleichzeitig auch wieder der Einfluss der Molekülgröße auf die Bandenverbreiterung zu erkennen. Der Peak für den 127 kg/mol-Standard ist wesentlich enger als der Peak für den Standard mit 8910 kg/mol. Die Injektion eines kleineren Probenvolumens hat, trotz der hohen Konzentration, ebenfalls einen bandenverengenden Effekt. Liegen zwei Polymermoleküle vertikal in derselben Strömungszone, horizontal aber an verschiedenen Positionen, so haben sie dieselbe Elutionsgeschwindigkeit. Trotzdem wird das Molekül, welches sich näher am Kanalausgang befindet eher eluieren. Hauptursache für die Verengung bei kleinerem Injektionsvolumen ist also wahrscheinlich die wesentlich schmalere horizontale Zone an injiziertem Polymermaterial. Die Separation verschiedener Probenvolumina macht somit gut den horizontalen Anteil der Zonenverbreiterung sichtbar.



(a)



(b)

Abb. IV.9: Überlagerung der Fraktogramme einer Mischung aus 3 PS-Standards, separiert in Kanal HT-2

(a) Lichtstreuungssignal 90° Winkel

(b) Brechungsindexdetektor-Signal

In Abb. IV.9 a) sind außer den schon beschriebenen Effekten auch ein starkes Rauschen und zahlreiche zackenförmige Ausschläge im Lichtstreuungssignal erkennbar. Dieses Problem verstärkt sich mit steigender Konzentration und steigendem Molekulargewicht in seiner Intensität. Das Konzentrationssignal aus dem RI-Detektor weist hingegen keinerlei derartige

Störungen auf. In der Literatur wird ein verstärktes Rauschen bzw. zackige Ausschläge im Lichtstreuungssignal häufig auf die Anwesenheit von einzelnen, sehr großen Partikeln oder Lösungsirregularitäten zurückgeführt [80]. Die Unsichtbarkeit des Phänomens im RI-Signal unterstützt diese These. Wahrscheinlich eluieren sehr große Moleküle oder assoziierte Strukturen mit einer äußerst geringen Konzentration. Da das RI-Detektorsignal ausschließlich konzentrationsproportional ist, werden die Störungen hier nicht detektiert. Der Lichtstreuungsdetektor hingegen reagiert sehr empfindlich auf Schwankungen im Molekulargewicht. Wenn nur einzelne Teilchen durch die Messzelle wandern, so ist ihre Aufenthaltsdauer im Messvolumen sehr gering, die Streuintensität kann als Folge des hohen Molekulargewichts jedoch extrem sein. So ergibt sich ein sehr schmaler Ausschlag mit hoher Intensität. Die Ursache für die Anwesenheit von großen Partikeln ist nicht eindeutig zu klären. Da Standards gemessen wurden, kann die Existenz von unlöslichen bzw. partikulären Anteilen im Probenmaterial selbst ausgeschlossen werden. Möglicherweise liegt der Ursprung der offensichtlich detektierten, großen bzw. stark streuenden Strukturen in einem unzureichenden Auflöseprozess. Auch eine Verhakung einzelner Makromoleküle zu einem Assoziat (Entanglement) ist denkbar [208-209].

Wahrscheinlich wurde durch die hohen Probenkonzentrationen die Überlappungskonzentration für die Polymermoleküle im Kanal örtlich überschritten. Diese Größe bezeichnet einen kritischen Konzentrationswert c^* :

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_g^3} \quad (\text{IV.4})$$

mit

M_w = Gewichtsmittel des Molekulargewichts

N_A = Avogadro-Konstante

R_g = Trägheitsradius des Polymers

Für den PS-Standard mit $M_w = 1000 \text{ kg/mol}$ ergibt sich somit ein Wert von $c^* = 4,35 \text{ mg/ml}$. Wird die Überlappungskonzentration überschritten, beginnen die einzelnen Polymerknäule in der Lösung sich gegenseitig zu durchdringen. Es kann zu wechselseitiger Beeinflussung der Molekülketten und zu Verschlaufungen oder Verhakungen kommen. Die so erzeugten großen Strukturen oder Assoziate könnten die Ursache für die beobachteten Störsignale sein. Für die beiden höchsten Konzentrationen von 5,1 und 4,1 mg/ml (Abb. IV.9 a)) wurde die Überlappungskonzentration erreicht bzw. überschritten, zumal in der Polymerlösung auch noch wesentlich größere Makromoleküle mit ca. 8000 kg/mol enthalten waren. Die Lichtstreuungssignale dieser beiden Proben zeigen auch die stärkste Neigung zu Störsignalen. Bei

den kleineren Konzentrationen sind die extremsten Ausschläge verschwunden, jedoch ist immer noch ein Grundrauschen überlagert. Somit muss es für die Durchgänge mit den geringeren Konzentrationen noch eine andere Erklärung geben: Im AF4-Kanal wird über den Querfluss permanent Lösungsmittel abgesaugt. Die Makromoleküle sind durch die Einwirkung der Querkraft im Kanal in einem relativ engen Bereich nahe der Membran konzentriert. Hier wäre die Verhakung von Molekülketten am wahrscheinlichsten, da auf diese Weise örtlich vermutlich wesentlich höhere Konzentrationen erzeugt werden. Neben den Störsignalen und der Bandenverbreiterung ist auch eine Verschiebung der Peakmaxima hin zu höheren Elutionsvolumen beobachtbar. Dieser Effekt nimmt sowohl mit steigendem Molekulargewicht als auch mit der Erhöhung von Konzentration und Injektionsvolumen zu. Wenn sehr große Assoziate bei hohen Konzentrationen und Molekulargewichten vorliegen, so werden diese auch entsprechend ihrer Größe stärker vom Querfluss beeinflusst. Eine spätere Elution ist die Folge. Die Verschiebung der Peaks hin zu hohen Elutionszeiten stützt somit ebenfalls die These der Überladung und der daraus resultierenden Bildung von Assoziaten als Quelle für die beschriebenen Effekte im Lichtstreuungssignal.

Die Überladungseffekte beeinträchtigen die korrekte Auswertung des Fraktogramms. Aus diesem Grund darf die gewählte Konzentration für die AF4-Messung nicht zu hoch sein. Eine Überlappung der Polymerknäule im AF4-Kanal muss in jedem Fall vermieden werden, um die Bandenverbreiterung so gering wie möglich zu halten und gute Signale ohne Störausschläge zu erhalten. Zu kleine Konzentrationen führen allerdings zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis und somit ebenfalls zu Messfehlern. Ein weiteres Problem stellt außerdem der schon untersuchte Verlust von Probenmolekülen durch die Membranporen dar. Da alle Effekte zusätzlich auch molekulargewichtsabhängig sind, kann kein pauschales Optimum für die Probenkonzentration in der AF4 ermittelt werden, vielmehr müssen die Bedingungen für jede Probe individuell eingestellt werden.

Nach Klärung des generellen Einflusses eines konstanten Querflusses wurde die Auswirkung verschiedener linearer Gradienten getestet. In Abb. IV.10 sind die Gradientenverläufe und die zugehörigen Fraktogramme dargestellt.

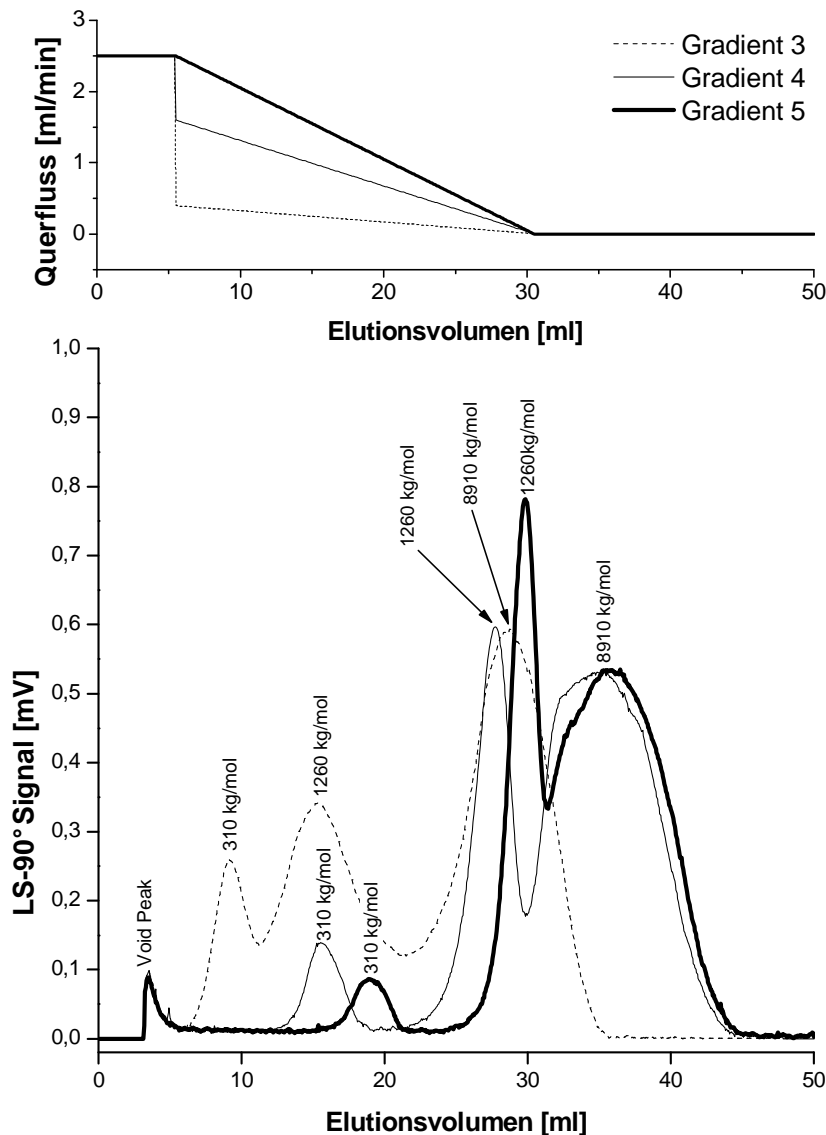


Abb. IV.10: Einfluss eines linearen Querflussgradienten auf die Trennung einer PS-Mischung, Kanal HT-2

In Abb. IV.10 wird deutlich, dass mit zunehmender Steilheit des Gradienten alle PS-Standards zu höheren Elutionsvolumina hin verschoben werden. Für den 310 kg/mol Standard ist außerdem eine Verringerung der Peakfläche mit zunehmendem Gradientenanstieg beobachtbar. Aufgrund seines relativ geringen Molekulargewichts ist dieser Standard stark vom größenselektiven Materialverlust durch die Membranporen betroffen. Mit steigendem Gradientenanstieg wird ein zunehmender Anteil der Probe abgesaugt. Die detektierbare Konzentration nimmt daher ab, was sich anschließend in einer verringerten Peakfläche

widerspiegelt. Für alle Standards ist eine allgemeine Vergrößerung des Elutionsvolumens mit stärker werdender Steilheit des Gradienten beobachtbar. Ursache ist hier die Zunahme der durchschnittlichen Querkraft während der konstant gehaltenen Wirkdauer des Gradienten. Die Moleküle werden im Mittel immer näher an die Wand gedrückt und ihre Verweildauer in den dort herrschenden, langsamen Strömungsschichten steigt an. Ein spezielles Phänomen wird erkennbar, wenn man die Elutionsunterschiede der einzelnen Standards näher betrachtet. Für die Moleküle mit einer molaren Masse von 310 und 1260 kg/mol verbessert sich die Trennung mit zunehmendem Anstieg des Gradienten. Im Gegensatz dazu, verringert sich jedoch der Elutionsunterschied zwischen den Standards mit $M_p = 1260$ kg/mol und 8090 kg/mol. Während sich der 1260 kg/mol Standard mit zunehmender Steilheit des Gradienten weiter zu höheren Elutionsvolumina verschiebt, bleibt das Elutionsvolumen des größeren Standards beim Übergang von Gradient 4 zu Gradient 5 (Abb. IV.10) nahezu konstant. Entsprechend den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen müsste sich der Elutionsunterschied gerade bei den sehr hochmolekularen Standards aufgrund der stärker werdenden Querkraft zunehmend vergrößern.

Eine mögliche Ursache für den beobachteten Effekt könnte der Übergang vom normalen FFF-Trennmechanismus zum Steric-FFF-Modus sein [118-119]. Ab einer bestimmten kritischen Größe wird das Makromolekül so weit an die Akkumulationsmembran gezwungen, dass es diese berührt. Eine weitere Annäherung ist auch für noch größere Moleküle nicht mehr möglich. Alle Teilchen, die in ihrer Größe über diesem Schwellenwert liegen, können somit nicht weiter zu höheren Elutionsvolumina hin verschoben werden. Der Standard mit $M_p = 1290$ kg/mol berührt für alle Gradienten noch nicht die Kanalwand und zeigt somit für jede Zunahme der Steigung der Querflussfunktion ein höheres Elutionsvolumen, während der 8090 kg/mol Standard wahrscheinlich schon die Kanalwand berührt und so beim Übergang von Gradient 4 zu Gradient 5 im Elutionsvolumen konstant bleibt. Aus diesem Grund werden beide Standards immer dichter nebeneinander detektiert.

Für noch wesentlich größere Teilchen, wie sie z.B. bei der AF4-Separation von Nanopartikeln vorkommen, ergibt sich sogar eine Umkehrung der Elutionsreihenfolge. Je größer der Teilchenradius jetzt wird, umso weiter ragt das Teilchen in das Stömungsprofil hinein. Es werden schnellere Strömungsschichten erreicht, wodurch sich die Elutionsgeschwindigkeit des Teilchens in Abhängigkeit von seinem Volumen wieder erhöht (reiner Steric-FFF-Mechanismus) [122-124]. Die unterschiedlichen Separationsmodi der Feldflussfraktionierung sind in Abb. III.12 schematisch erklärt. Eine mögliche alternative Erklärung für die beobachtete, schwache Separation wäre z.B. auch die Rückvermischung aufgrund des bei

30 ml schon abgeschalteten Querflusses. Die Makromoleküle des PS-Standards mit 8910 kg/mol würden in diesem Fall nach dem Wegfall der Querkraft in schnellere Flussschichten diffundieren und dementsprechend immer zur gleichen Zeit eluieren. In Abb. IV.3 wurde eine polydisperse PS-Probe bereits mit Gradient 4 aus Abb. IV.10 separiert. Auch für diese Probe eluiert ein Großteil der Moleküle nach Abschalten des Querflusses und trotzdem zeigt sich eine kontinuierliche Separation entsprechend des Molekulargewichts (ansteigende Molekulargewichtswerte). Die unterschiedlich großen Moleküle ordnen sich schon während der aktiven Querflussphase in unterschiedlichen Strömungsschichten an und das parabolische Geschwindigkeitsprofil bleibt auch nach abgeschaltetem Querfluss erhalten. Eine Rückwanderung in schnellere Flussschichten erscheint wegen der reduzierten Diffusionsfähigkeit der sehr großen Makromoleküle demnach eher unwahrscheinlich. Die polydisperse Probe aus Abb. IV.3 enthält Makromoleküle mit verschiedensten Molekulargewichten, wodurch die fortwährende Auftrennung auch nach Abschaltung des Querflusses gut erkennbar ist. Somit erscheint ein Übergang zum Steric-Mechanismus wahrscheinlicher als eine Rückvermischung. Allgemein wird hierfür ein Wert von ca. 1000 nm als kritische Größe für die Inversion der Separation angegeben [61]. Die betroffenen Makromoleküle liegen jedoch deutlich unterhalb dieser Größenordnung. Ein lineares PS-Molekül mit einem Molekulargewicht von $M_w = 8910$ kg/mol entspricht einem mittleren Trägheitsradius von $R_g = 163$ nm [46]. Betrachtet man den Verlauf des Molekulargewichts in Abb. IV.3, so fällt auf, dass ab einem Molekulargewicht von ca. 5000 kg/mol ein drastischer Anstieg der detektierten Molekulargewichtskalibrationskurve sichtbar wird. Eventuell ist das ein weiterer Hinweis auf die, der Steric-FFF vorangehende, Separationslücke. Auch der 8910 kg/mol PS-Standard fällt in diesen Größenbereich mit offensichtlich unzureichender bzw. verringerter Trennleistung. Durch diese Separationslücke könnte also auch die fehlende Zunahme des Elutionsvolumens der PS-Standards unter den gewählten Querflussbedingungen erklärt werden.

Um die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung von einzelnen Molmassen mit Hilfe des Querflussgradienten zu testen, wurde das Gemisch aus 3 PS-Standards zusätzlich mit verschiedenen zweistufigen Lineargradienten separiert. Die so erhaltenen Fraktogramme sind in Abb. IV.11 dargestellt.

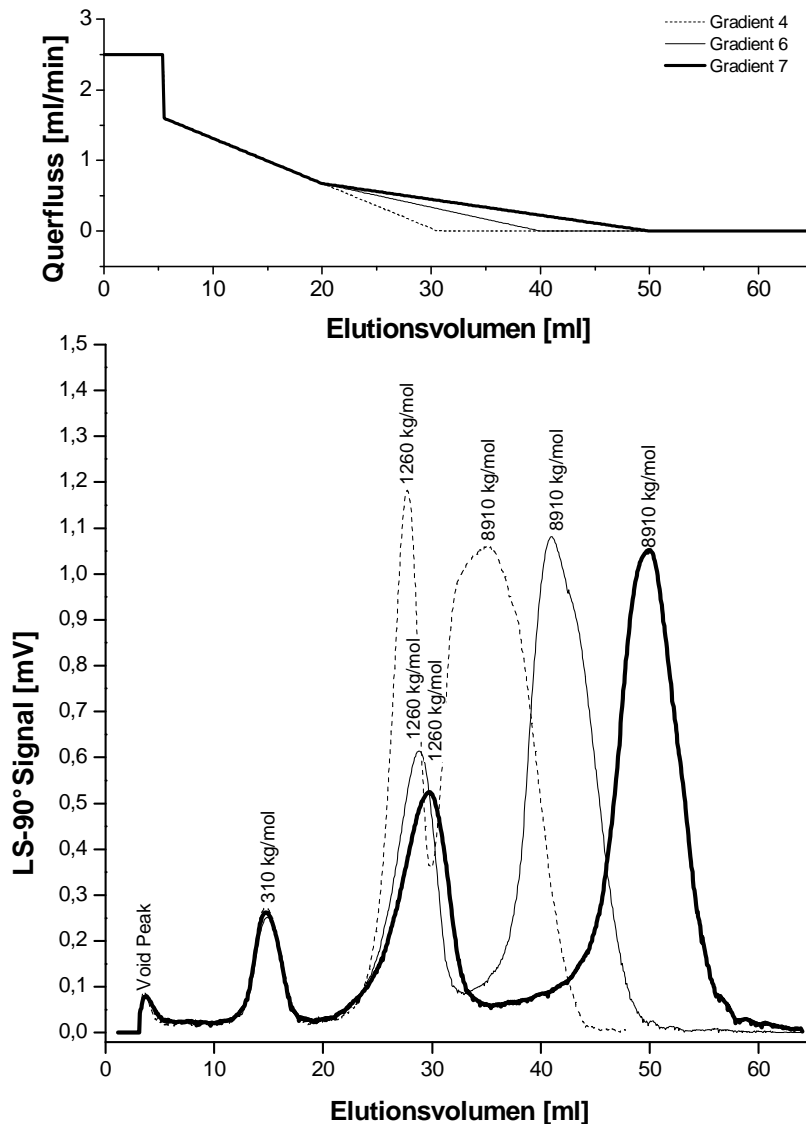


Abb. IV.11 : Einfluss eines zweistufigen, linearen Querflussgradienten auf die Separation einer PS-Mischung, Kanal HT-2

Die Änderung des Anstiegs des Gradienten nach der Elution des Standards mit 310 kg/mol erlaubt eine Verstärkung der Retention der beiden größeren Polystyrole, ohne den Standard mit 310 kg/mol zu beeinflussen. Der steigende Elutionsunterschied zwischen den beiden großen Standards deutet auf eine Separation rein nach dem regulären AF4-Trennmechanismus unter den gewählten Querflussbedingungen hin. Durch die Abstufung des Gradienten ist der Querfluss über einen relativ langen Zeitraum hinweg sehr schwach. Daher können auch die großen Moleküle wieder zurück in Richtung der Kanalmitte diffundieren und sich entsprechend der regulären AF4 Trennung in unterschiedlichen Flussschichten anordnen. Es

ergibt sich eine entsprechend starke Separation zwischen den verschiedenen Makromolekülen. Neben der drastischen Verbesserung der Trennleistung demonstrieren diese Messungen eindrucksvoll einen weiteren, in der praktischen Anwendung besonders wichtigen, Vorteil der AF4 gegenüber der SEC. Durch das frei variierbare Querflussprogramm kann fast jede beliebige Kalibrationskurve erzeugt werden. Man ist nicht mehr auf die vorgegebene Porenverteilung in der SEC-Säule angewiesen. Dies erspart zum einen den teuren Wechsel des SEC-Säulensatzes und die dafür notwendige Zeit, zum anderen ist die Separation viel flexibler als in der SEC. Es kann für jede Probe die optimale Kalibrationskurve generiert werden.

Die Tatsache, dass das PS-Gemisch unter den in Abb. IV.11 gewählten Querflussbedingungen nicht mehr im Steric-Modus eluiert, deutet darauf hin, dass die vorher in Abb. IV.10 sichtbare Separationsschwäche nur unter dem für diese Messung gewählten, steilen Gradienten existiert. Sobald der Querfluss langsamer verringert wird, können die sehr großen Moleküle wieder zurück in Richtung Kanalmitte diffundieren und sich, entsprechend dem normalen AF4-Trennmechanismus, in unterschiedlichen Flussschichten anordnen.

1.1.4 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung für gut bekannte Standardmaterialien die korrekten Molekulargewichte und Polydispersitäten sowie sehr gute Reproduzierbarkeiten liefert. Dennoch müssen teilweise sehr hohe Molekulargewichtsverluste bei den HT-Membranen in Kauf genommen werden, wodurch sich Verfälschungen im niedermolekularen Bereich der berechneten Verteilungskurven ergeben. Auch wurde ein massenunspezifischer Verlust von Polymermolekülen nachgewiesen, der sich negativ auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirkt. Der Einfluss des Querflussfeldes auf die Größenseparation wurde eingehend untersucht. Der Zusammenhang zwischen Querflusskraft, Trennleistung und Bandenverbreiterung konnte durch einen allgemein gültigen Mechanismus erklärt werden. Es zeigte sich, dass zahlreiche Faktoren, wie z.B. die Probenkonzentration, das Injektionsvolumen, die Stärke des Trennfeldes und die Form des Gradienten, exakt aufeinander abgestimmt werden müssen, um eine optimale Separation und gute Signalintensitäten für die gewählte Polymerprobe zu erhalten.

1.2 Messungen bei hoher Temperatur

1.2.1 Optimierung der Konzentrationsdetektion

Für die Analyse von Polyethylenen und Polypropylenen in Lösung können nur wenige mobile Phasen verwendet werden, da diese Polymermaterialien nur bei hoher Temperatur über 130°C löslich sind. Häufig verwendete Lösungsmittel die diese Anforderungen erfüllen sind 1,2,4-Trichlorbenzol, *ortho*-Dichlorbenzol, Dekalin, Xylol oder *ortho*-Chlornaphthalin [30-34, 80, 210-215]. Prinzipiell eignen sich all diese Lösungsmittel als mobile Phasen. Allerdings ergeben sich einige Einschränkungen bezüglich der Detektion. Für die sinnvolle Verwendung des IR-Detektors ist es wichtig, die Anwesenheit von gesättigten CH_x-Gruppen in der mobilen Phase auszuschließen, da diese mit detektiert werden und somit die Empfindlichkeit des Detektors gegenüber dem Polymeren herabsetzen. Aus diesem Grund kann z.B. Dekalin nicht als mobile Phase eingesetzt werden, da es sehr viele der gesättigten CH_x-Gruppen enthält.

Allen Lösungsmitteln ist nur ein geringer Unterschied des Brechungsindex zu dem von PE oder PP eigen, wodurch das Brechungsindexinkrement sehr klein wird (z.B.

$\frac{\partial n}{\partial c}$ (PE in TCB) = -0,091) [32]. Das resultierende RI-Signal von PE in diesen Lösungsmitteln

hat somit eine sehr geringe Intensität, wodurch sich ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. Speziell in der HT-AF4 kann es außerdem zu sehr starken Peakverbreiterungen kommen [61, 205-206], wodurch sich die Signalintensität wegen der geringeren Signalhöhe weiter verschlechtert. Außerdem ist der RI-Detektor durch sein unspezifisches Ansprechverhalten auch empfindlich gegenüber geringen Schwankungen in der Lösungsmittelzusammensetzung sowie Pumpenpulsationen, welche in der HT-AF4 durch die fehlende Dämpfungswirkung einer Säulenfüllung und den variablen Querfluss auftreten können. Aufgrund der beschriebenen Unzulänglichkeiten in Verbindung mit der schwachen Signalintensität für PE und PP wurde auf die Verwendung des RI-Detektors zur Konzentrationsbestimmung in der Hochtemperaturanalytik verzichtet.

In Abb. IV.1.12 ist das IR4- und ELSD-Signal der HT-AF4-Separation eines HDPE-Referenzmaterials dargestellt.

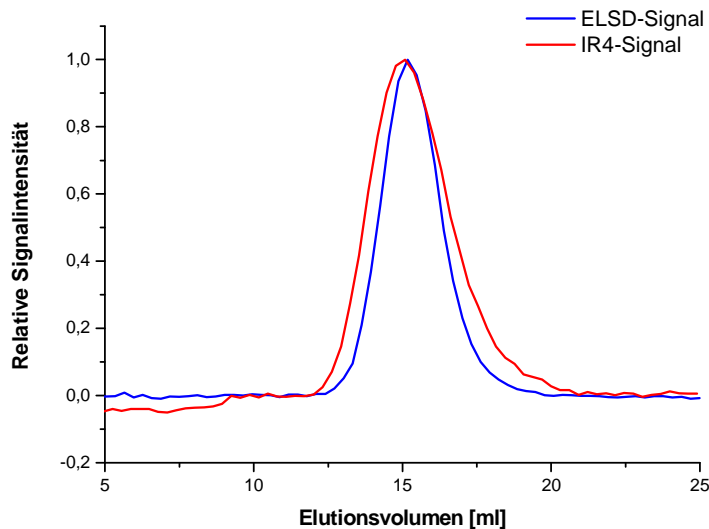


Abb. IV.12: Überlagerung von IR4- und ELSD-Signal für die HT-AF4-Trennung der PE-Probe NIST SRM 1496, $c = 0,34 \text{ mg/ml}$

Bei der analysierten Probe handelt es sich um ein polydisperses, weitgehend lineares HDPE. Das ELSD-Signal weist ein geringeres Rauschen und eine stabilere Grundlinie als der Infrarot-Detektor auf. Die Basislinie des IR4 driftet hingegen während der Separation leicht zu höheren Werten. Ursache hierfür sind wahrscheinlich geringe Mengen an C-H-haltigen, niedermolekularen Verunreinigungen im verwendeten TCB, welche im Querflussgradienten ihre Konzentration ändern und somit sichtbar werden. Der ELSD ist unempfindlich gegenüber solchen Störeinflüssen, da er nur Moleküle detektieren kann, welche bei der gewählten Verdampfungstemperatur von 160°C nicht in die Gasphase übergehen [144]. Das ELSD-Signal erscheint deutlich enger als das Infrarotsignal. Ursache hierfür könnte die häufig berichtete Konzentrationsabhängigkeit des ELSD-Signals sein [143-144], da an den Peakflanken niedrigere Konzentrationen vorherrschen. Der ELSD ist viel empfindlicher für große Konzentrationen als der IR, was den Unterschied in der Signalform bei der normierten Darstellung beider Detektorsignale erklärt. Die extreme Konzentrationsempfindlichkeit, Basislinienstabilität und bessere Rauschfreiheit des ELSD lassen ihn als idealen Konzentrationsdetektor für die HT-AF4-Analyse erscheinen. Aus diesem Grund wurde das Gerät mit verschiedenen PE-Proben auf seine Konzentrations-, Molmassen- und Kettenstrukturabhängigkeit hin getestet. Die unterschiedlichen PE-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten und Verzweigungsgraden wurden in eine Kapillare injiziert. Das Molekulargewicht und die Konzentration am Maximum des Elutionspeaks wurden mit Hilfe des Lichtstreuendetektors und des kalibrierten IR4-Detektors punktuell bestimmt und

gegeneinander aufgetragen. Wegen einer möglichen Verfälschung der Ergebnisse wurde kein Stabilisator eingesetzt. Durch die direkte Messung der Molekulargewichte können jedoch eventuelle, degradationsbedingte Abweichungen in der molaren Masse ausgeschlossen werden. Die Testvariante mit der Kapillare bietet zudem gegenüber einer Säule den Vorteil, dass immer das gleiche massenmittlere Molekulargewicht am Peakmaximum anliegt, da kaum Trennung stattfindet. Somit lassen sich auch sehr polydisperse Proben gut miteinander vergleichen. Bei der ELSD-Kalibration mit einer Säule [143-144] ergäbe sich der Nachteil, dass das Molekulargewicht und die Konzentration über der Peakfläche nicht konstant sind. Wenn der ELSD nun für das Polymer-Lösungsmittelsystem konzentrations- und/oder molmassenabhängig ist, kommt es bei dieser Korrelationsvariante zu Fehlern. Insbesondere an den Peakflanken werden nichtreproduzierbare Abweichungen auftreten, da sich z.B. die Fläche unter dem Signal abhängig von der Peakform bzw. -breite für unterschiedliche Proben stark ändern kann, ohne dass die eigentliche Konzentration verändert wird. Dies stellt eine mögliche Erklärung für die häufig beobachtete Streuung der Messwerte dar, welche bei der Verwendung von Peakflächen als Kalibrationsgrundlage auftritt [143-144, 216-218]. In Abb. IV.13 sind die Signalintensitäten des ELSD für verschiedene PE-Proben mit unterschiedlichen molaren Massen und Verzweigungsgraden über der Lösungskonzentration aufgetragen. Die Informationen über den Verzweigungsgrad der breit verteilten Proben stammen aus Messungen mit der HT-SEC- und HT-AF4-MALLS.

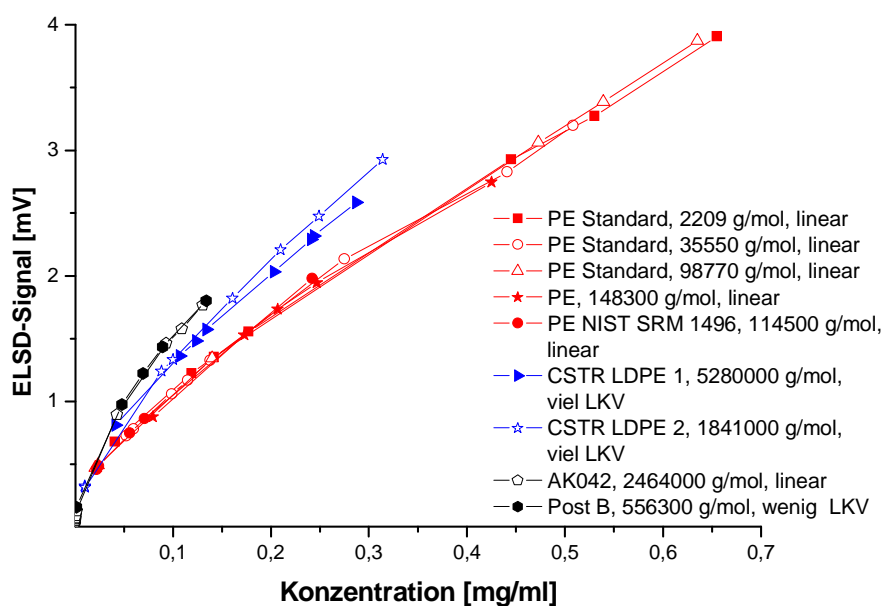


Abb. IV.13: Abhängigkeit des ELSD-Signals von Konzentration, Molmasse und Kettenstruktur, $T = 145^{\circ}\text{C}$, Laufmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, LKV - Langkettenverzweigung

In Abb. IV.13 erkennt man deutlich eine nichtlineare Abhängigkeit der Signalkurve von der Konzentration. Für unterschiedliche Strukturen ergeben sich unterschiedliche Anstiege, wobei sich die gemessenen Werte in drei Kategorien einteilen lassen: linear und niedrige Molmasse (rot), stark langkettenverzweigt und hohe Molmasse (blau) sowie linear/schwach langkettenverzweigt und hohe Molmasse (schwarz). Für sehr kleine Konzentrationen fallen alle Kurven zusammen. Der Struktur- und Molekulargewichtseinfluss kann sich wahrscheinlich erst ab einem kritischen Konzentrationswert auswirken. Die Kalibrationsversuche zeigen eine starke Struktur- und Massenabhängigkeit des ELSD, wodurch dieser Detektor für das gewählte System PE-TCB bei 145°C nicht als Konzentrationsdetektor bei der Lichtstreuenauswertung verwendet werden kann. Die Vielzahl der Einflussparameter verhindert die Implementierung einer geeigneten Korrekturfunktion für die Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit, welche zur korrekten Datenauswertung nötig wäre. Für alle weiterführenden Untersuchungen wurde aus diesem Grund ausschließlich der IR4-Detektor zur Konzentrationsdetektion der Polyolefinproben in TCB eingesetzt.

1.2.2 Optimierung des Querflussprogramms

Der Einfluss des Querflussgradienten kann durch die vergrößerte Diffusion bei hoher Temperatur stark verändert sein [68, 219]. Um die Auswirkungen des Querflusses auch unter den für die Analyse von Polyolefinen benötigten, drastischen Temperaturverhältnissen abschätzen zu können, wurde eine handelsübliche HDPE-Probe bei verschiedenen Querflussgradienten separiert. Dabei wurde das Polymermaterial so ausgewählt, dass es einen möglichst großen Molekulargewichtsanteil über der Verlustgrenze der Keramikmembran enthält, während die maximale Molmasse jedoch den Wert von 1000 kg/mol nicht wesentlich übersteigt. So konnte abgesichert werden, dass keine unerwarteten Effekte oder Störungen auftreten, welche bei der Analyse von UHM-Material mit Massen über 1000 kg/mol wahrscheinlich auftreten könnten. In der Abb. IV.14 sind die erhaltenen Fraktogramme in Abhängigkeit vom Querflussgradienten dargestellt.

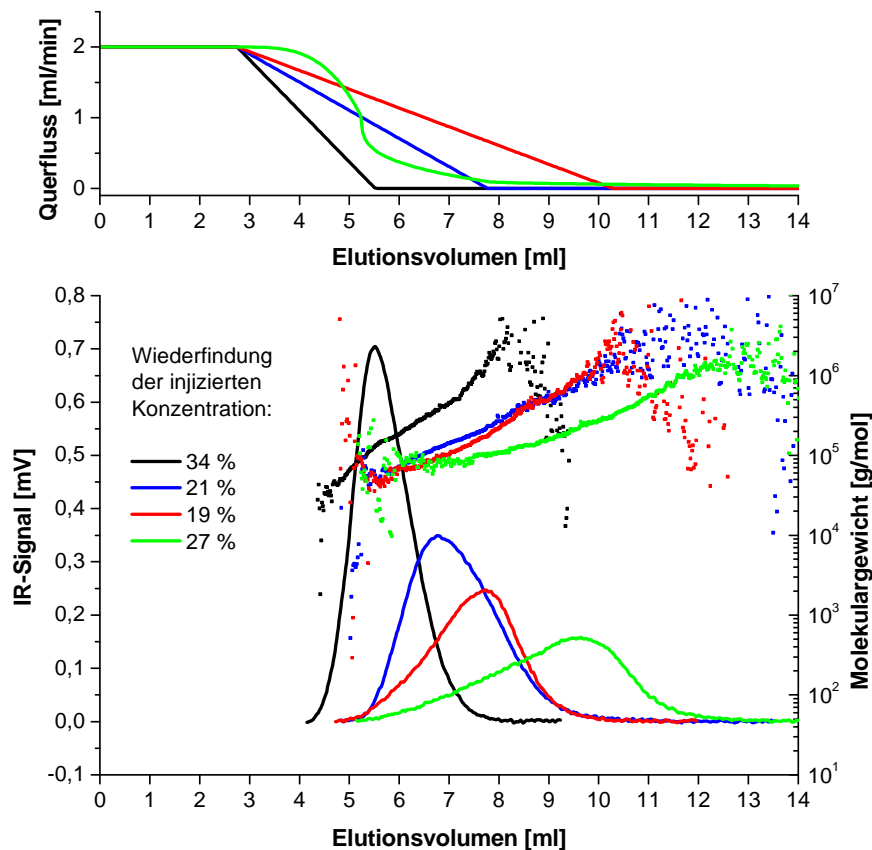


Abb. IV.14: Überlagerung der Fraktogramme der Probe LUPOLEN 5080L bei verschiedenen Querflussgradienten, Molekulargewicht berechnet aus den Lichtstreudaten, Kanal HT-1, Gradient 6 (schwarz), Gradient 7 (blau), Gradient 8 (rot), Gradient 9 (grün)

In Abbildung IV.14 wird deutlich, wie stark Anstieg und Form des Gradienten die Separation der Makromoleküle beeinflussen. Für lineare Gradienten erfolgt die Auftrennung der Probe mit steigender Länge des Gradienten über einen immer größer werdenden Elutionsbereich hinweg. Ein Problem, das sich aus der schon diskutierten Porengröße der Keramikmembran ergibt, ist der zunehmende Verlust an kleinen Makromolekülen. Die untere Grenze der detektierten Molmasse verschiebt sich mit zunehmender Gradientendauer zu größeren Werten hin, während die maximal detektierte Masse für alle Gradienten in etwa gleich bleibt. Neben dem poren- und somit molekulargewichtsabhängigen Verlust von Polymermolekülen existiert, wie unter Raumtemperaturbedingungen schon gezeigt wurde, ein unselektiver Verlust aller Probenmoleküle, welcher ausschließlich von der Stärke und der Dauer des Querflusses abhängt. Dieser generelle Verlust ist eine der Ursachen für die mit steigender Gradientenlänge verringerten Peakhöhen in Abb. IV.14. Außerdem werden die Konzentrationssignale durch die verstärkte Separation, aber auch durch die damit

verbundenen Diffusionseffekte (siehe Abschnitt IV.1.1.3), weiter verbreitert. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird also direkt vom Gradienten beeinflusst und begrenzt so seine maximale Länge. Die Verlängerung der linearen Gradientenfunktion führt zu einer Verbreiterung der detektierten Molekulargewichtskalibrationskurve. Diese Verbreiterung kann als bessere Separation der einzelnen Makromoleküle interpretiert werden. Zwar wird bei einem verstärkten Querfluss auch die Bandenverbreiterung größer, in Abschnitt IV.1.1.3 konnte jedoch anhand von PS-Standards gezeigt werden, dass die verstärkte Retention gegenüber dem Verbreiterungseffekt viel stärker ausgeprägt ist und somit immer eine verbesserte Separation für eine Querflusserhöhung zu erwarten ist. Die beste Separation bietet ein nichtlinearer Verlauf des Querflusses, wie z.B. der exponentiell abnehmende Gradient 9 in Abb. IV.14. Er ermöglicht das selektivere Zurückhalten der sehr großen Moleküle und somit eine deutlich verstärkte Separation. Da bei einem exponentiell abnehmenden Querflussgradienten die Querkraft rasch auf niedrige Werte abfällt, ist der Massenverlust, trotz der enorm verbesserten Trennung, hier im Vergleich zu den linearen Gradienten sehr stark reduziert. Dies wird auch durch die Auswertung der Konzentrationswiederfindungsraten in Abb. IV.14 deutlich. Der exponentielle Gradient zeigt eine Wiederfindung, die zwischen der des 5 und 10 Minuten langen, linearen Querflusses liegt. Dabei ist die Molekulargewichtsseparation bei exponentieller Querflussführung wesentlich stärker. Auch die zugehörigen differentiellen Molmassenverteilungen, welche in Abb. IV.15 dargestellt sind, bestätigen den Verlust von kleinen Molmassen bei sehr langen, linearen Querflussgradienten.

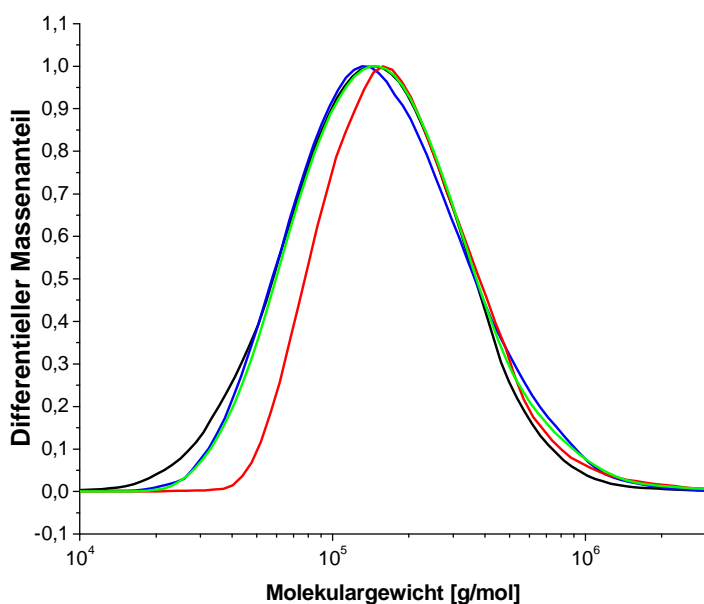


Abb. IV.15: Differentielle Molekulargewichtsverteilungen der Probe LUPOLEN 5080L berechnet aus den Fraktogrammen in Abb. IV.14

Die obere Verlustgrenze der Membran in Kanal HT-1 liegt bei einem PE-Äquivalent von ca. 165 kg/mol. Für den längsten linearen Gradienten erkennt man am deutlichsten den partiellen Verlust der Molekulargewichte unter diesem Grenzwert. Die relative Konstanz des hochmolekularen Teils der Verteilung zeigt, dass ein molmassenunabhängiger Verlust von Makromolekülen überlagert ist, welcher zwar geringere Peakintensitäten, jedoch keine Verfälschungen in den Verteilungskurven bewirkt. Somit beweist auch die HT-Messung, dass Probenmoleküle unabhängig von ihrer Größe mit dem Querfluss aus dem Kanal herausgetragen werden. Es ergeben sich also für verschiedenartige Gradientenführungen reproduzierbare Molmassenverteilungen. Da es sich um polydisperse Proben handelt, muss zusätzlich beachtet werden, dass sich für den niedermolekularen Bereich der Kurven gradientenabhängige Unterschiede ergeben können. Diese werden durch den sehr hohen Molmassenausschlusswert der Keramikmembran und die damit verbundene unterschiedliche Absaugung kleiner Moleküle verursacht. Für unbekannte Polymerproben, welche auch Makromoleküle unterhalb der Ausschlussmolmasse der jeweiligen Membran enthalten, ergeben sich somit unterschiedliche Verteilungskurven und Mittelwerte in Abhängigkeit vom ausgewählten Gradienten. Da fast alle der zu untersuchenden Proben auch kleine Makromoleküle enthalten, wurde zum Vergleich der Molekulargewichts- und Radienmittelwerte mit den Ergebnissen aus der HT-SEC möglichst die Massenfraktion oberhalb der Verlustgrenze herangezogen, d. h. für PE ca. 300 kg/mol.

Neben der Form der Querflussgradientenkurve ist die Fokussierung ein zweiter wichtiger Einflussparameter für die erfolgreiche Separation von Polymeren mittels AF4. Die Fokussierung erfolgt unter laufendem Querfluss während der Probeninjektionsphase. Neben dem eigentlichen Transportstrom (TIP) wird durch eine separate Öffnung (siehe Abb. III.9) der Fokussierungsstrom in den AF4-Kanal gepumpt (siehe Abb. III.11 a)). Die Fokussierung bewirkt eine Verengung des zunächst runden Injektionsflecks der Probe im Kanal hin zu einer engen Bande, da der Fokussierungsstrom dem eigentlichen Transportstrom entgegen gerichtet ist. Der longitudinalen Probendiffusion wird somit entgegengewirkt. Eine enge Bande führt wiederum zu einer geringeren Breite der später detektierten Peaks und ist somit äußerst vorteilhaft für eine gute Trennung der einzelnen Probenteilchen. Nach der Fokussierung wird der entsprechende Zusatzstrom ausgeschaltet, Querfluss und Hauptstrom bleiben jedoch aktiv. Häufig wird im Fraktogramm direkt nach dem Abschalten des Fokusflusses ein meist schmaler Signalausschlag beobachtet, der sog. Voidpeak [220]. Der Voidpeak vergrößert sich bei Zugabe von niedermolekularen Fremdstoffen, wie z.B. Stabilisatoren oder Additiven, deutlich. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem als Voidpeak detektierten Material um

kleine Moleküle, die sehr stark diffundieren können. Sie werden somit kaum vom Querfluss beeinflusst bzw. aufgrund ihrer hohen Anzahl nicht vollständig durch die Membran abgesaugt. Trotz des aktiven Querflusses eluiert dieses Material direkt nach Abschaltung des Fokussierungsstroms und der anschließenden Passage des Kanaltotvolumens. Um Effekte durch niedermolekulare Komponenten (Stabilisatoren) auszuschließen, wurde eine polydisperse PE-Probe ohne Stabilisator in frisch destilliertem 1,2,4-Trichlorbenzol aufgelöst und anschließend mit der HT-AF4 separiert. Das zugehörige Fraktogramm ist in Abb. IV.16 dargestellt.

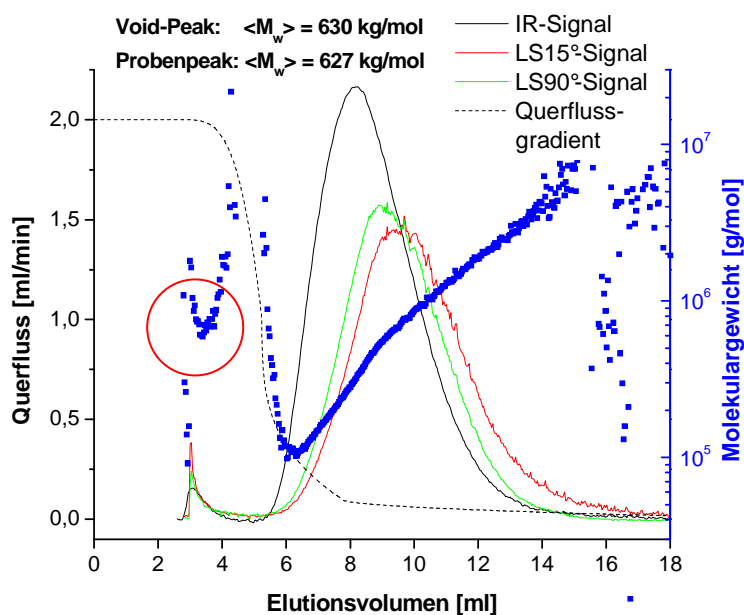


Abb. IV.16: Fraktogramm der HDPE-Probe AP5050-1, gelöst und separiert in reinem 1,2,4-TCB, keine Zusätze, Kanal HT-1, Molekulargewichte berechnet aus den Lichtstreudaten

Trotz der Vermeidung aller niedermolekularen Verunreinigungen ist ein Void-Peak sichtbar. Möglicherweise wird dieses Phänomen also zusätzlich von der Probe selbst hervorgerufen. Eventuell wurde ein Teil der Polymermoleküle nicht vom Querfluss zurückgehalten. Dieser Probenteil eluiert somit ebenfalls sofort nach der Injektionsphase. Die Auswertung der Signale ergab für den Void-Peak das gleiche massenmittlere Molekulargewicht (roter Kreis in Abb. IV.16) wie für die Gesamtprobe. Das Void-Peak-Phänomen wird demnach durch mehrere Faktoren verursacht. Niedermolekulare Substanzen werden nicht abgesaugt oder zurückgehalten und ein Teil der Polymerprobe eluiert ohne Separation. Die Injektion von verschiedenen Konzentrationen in Abb. IV.17 zeigt, dass die Intensität des Void-Peak-Signals

mit zunehmender Probenmenge proportional zur Intensität des eigentlichen Probenpeaks ansteigt.

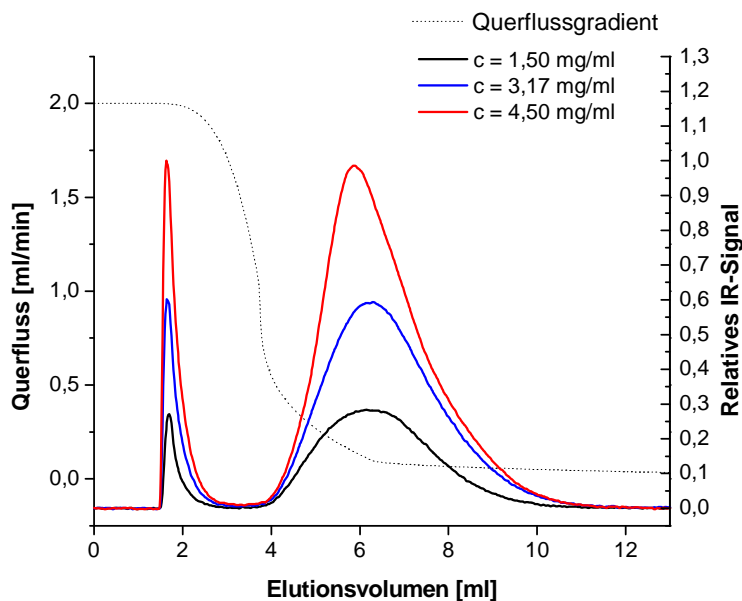
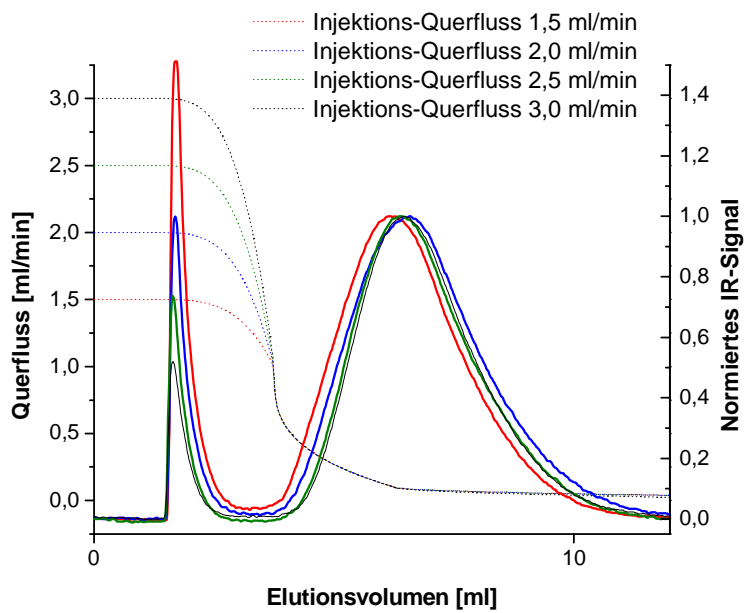


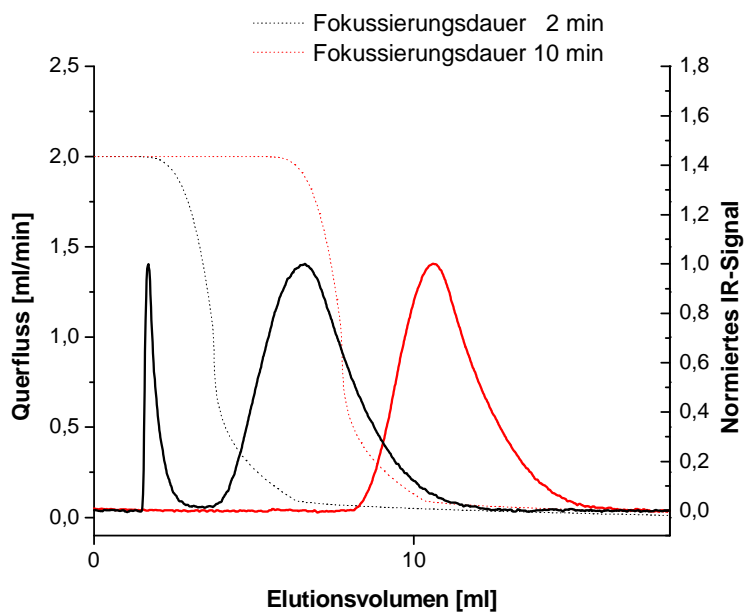
Abb. IV.17: Fraktogramm der Probe AP5050-2, gelöst und separiert in reinem 1,2,4-TCB, keine Zusätze, Kanal HT-1, Einfluss der Probenkonzentration auf den Void-Peak

Dieser Zusammenhang ist ein weiterer Hinweis auf die Elution von Probenmolekülen im Void-Peak. Wahrscheinlich findet also ein dritter Verlust von Polymermolekülen durch die Elution im Voidpeak statt. Da der Peak immer auch von niedermolekularen Substanzen beeinflusst wird, kann man ihn nicht in jedem Fall zur Konzentrations- und Molekulargewichtsauswertung mit heranziehen und somit die im Void-Peak eluierenden Moleküle nicht mit erfassen.

Da die im Voidpeak gefundenen Molekulargewichte in etwa dem Gewichtsmittelwert der Probe entsprachen, scheint es sich auch in diesem Fall um einen nicht molekulargewichtsselektiven Verlust von Molekülen zu handeln. Die berechneten Molekulargewichtsverteilungen werden somit zwar nicht verfälscht, jedoch kann die verringerte Wiederfindung zu niedrige Signalthöhen der separierten Probe verursachen. Aus diesem Grund sollte der Voidpeak möglichst minimiert werden. In Abb. IV.18 a-b) ist das Fraktogramm einer PE-Probe dargestellt, welche während der Injektionsphase verschiedenen Fokussierungszeiten sowie unterschiedlichen Querflüssen ausgesetzt war.



(a)



(b)

Abb. IV.18: Fraktogramm der Probe AP5050-2, gelöst und separiert in reinem 1,2,4-TCB, keine Zusätze, Kanal HT-1, normiert auf das Probensignal

(a) Variation des Injektions-Querflusses

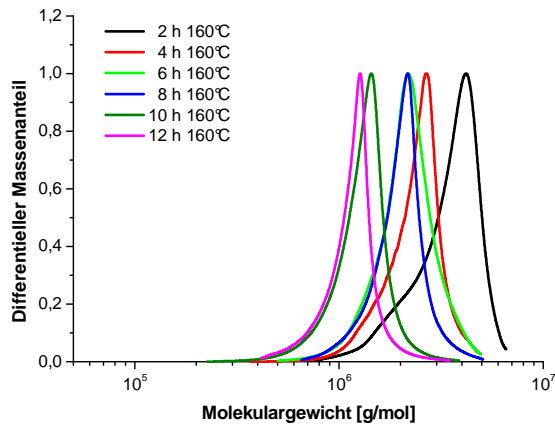
(b) Variation der Fokussierungsdauer

In den Abbildungen erkennt man, dass sowohl die Größe des Querflusses als auch die Dauer der Fokussierung die Signalintensität des Void-Peaks beeinflussen. Wie jedoch schon gezeigt wurde, führt ein stärkerer bzw. längerer Querfluss (Fokussierungsdauer) auch zum verstärkten Verlust von Probenmolekülen durch die Membran. Es ergibt sich somit ein Optimum für die Dauer und Stärke des Querflusses als Ausgangswert des Gradienten. Der Probenverlust durch die Membran und der Verlust innerhalb des Void-Peaks sind dabei entgegengesetzt gerichtet und voneinander abhängig. Sie können aus diesem Grund nur minimiert, nie aber gleichzeitig komplett verhindert werden. Für die Separation der untersuchten PE-Proben hat sich eine Fokussierungsdauer von 4-6 Minuten und ein Startquerfluss von ca. 2 ml/min als Optimalbereich ergeben. Wegen der schon beschriebenen guten Größenseparation bei relativ geringem Materialverlust wurde für die meisten Proben außerdem ein exponentiell abnehmender Kurvenverlauf als Gradientenfunktion gewählt.

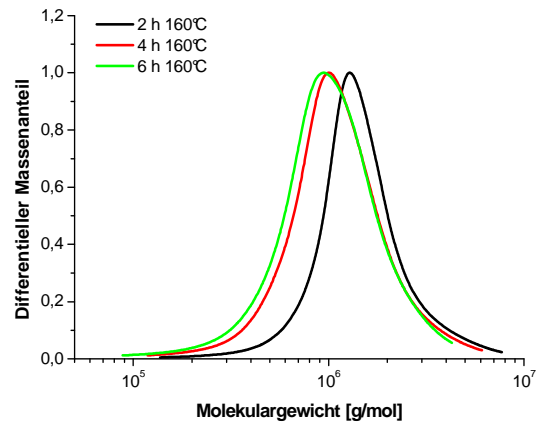
1.2.3 Optimierung der Probenvorbereitung für sehr hochmolekulare Polyolefine

Die bisher veröffentlichten Lösungsprozeduren für Polyolefine [30-33, 38-39, 48, 69, 221-223] sind einander sehr ähnlich. Im Allgemeinen wird von einer Lösezeit von 1 bis 4 Stunden und von Lösetemperaturen zwischen 150 und 180°C in 1,2,4-TCB ausgegangen. Während des Auflösevorgangs wird die Probe oft zusätzlich geschüttelt [222] oder gerührt [33, 38, 69]. Zur Stabilisierung gegen oxidativen Abbau wird meist BHT oder Irganox als Stabilisator in Konzentrationen zwischen 0,2 mg/ml [221] und 1,5 mg/ml [33] vor dem Auflösen zugegeben. Zur weiteren Inertisierung wird vereinzelt auch mit Stickstoff gespült [221] oder ein Lösungsmittelentgaser verwendet [33, 39]. Zusätzlich wird das Lösungsmittel oder sogar die heiße Polymerlösung gefiltert (0,45 – 0,1 µm Filter) [33, 38]. In den meisten Veröffentlichungen wird in der Probenpräparation lediglich auf den Scherabbau während des Lösens und während der SEC-Analyse eingegangen [30, 39, 69]. Thermo-oxidativer Abbau wird zwar mehrfach erwähnt [38, 41, 48, 221], es wurden diesbezüglich jedoch keine vertiefenden Untersuchungen durchgeführt.

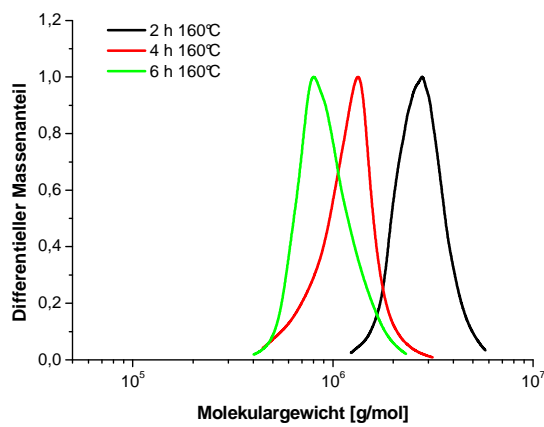
Da in dieser Arbeit der verringerte Scherabbau während einer HT-AF4-Separation grundlegend untersucht werden soll, wurde bei der Präparation der Polyolefinproben weitgehend auf mechanische Belastungen, wie z.B. durch Schütteln oder Rühren, verzichtet.



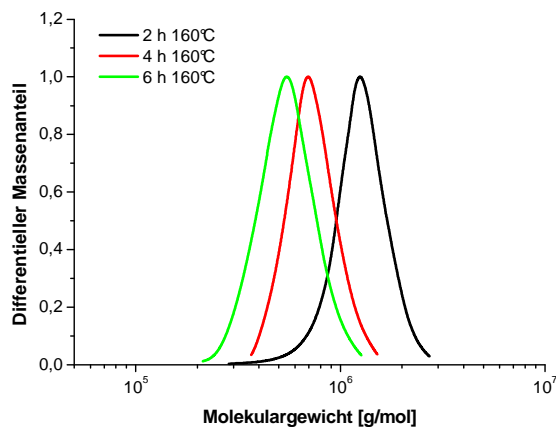
(a)



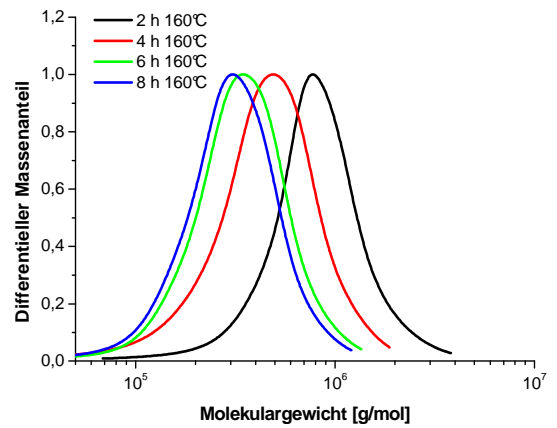
(d)



(b)



(c)



(e)

Abb. IV.19: Molekulargewichtsverteilungen der weitgehend linearen UHM-HDPE-Probe AK042 aus der HT-SEC- und HT-AF4-MALLS, Variation von Lösezeit und Stabilisierung, Kanal HT-2, Molekulargewichte berechnet aus den Lichtstreuendaten

(a) HT-AF4, stabilisiert mit BHT und Argon

(d) HT-SEC, stabilisiert mit BHT und Argon

(b) HT-AF4, stabilisiert mit Argon

(e) HT-SEC, unstabilisiert

(c) HT-AF4, unstabilisiert

Trennmethode Stabilisierung	Lösezeit	M _w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
HT-AF4 BHT + Ar	2	3570	176	1,15
	4	2423	149	1,11
	6	2232	112	1,11
	8	2054	107	1,09
	12	761	68	1,28
	14	552	66	1,24
HT-AF4 Ar	2	2890	163	1,09
	4	1230	98	1,11
	6	956	84	1,10
HT-AF4	2	1310	103	1,10
	4	749	72	1,08
	6	571	64	1,10
HT-SEC BHT + Ar	2	1656	133	1,35
	4	1297	87	1,45
	6	1162	77	1,49
HT-SEC	2	918	66	1,42
	4	516	62	1,43
	6	382	49	1,38
	8	339	46	1,49

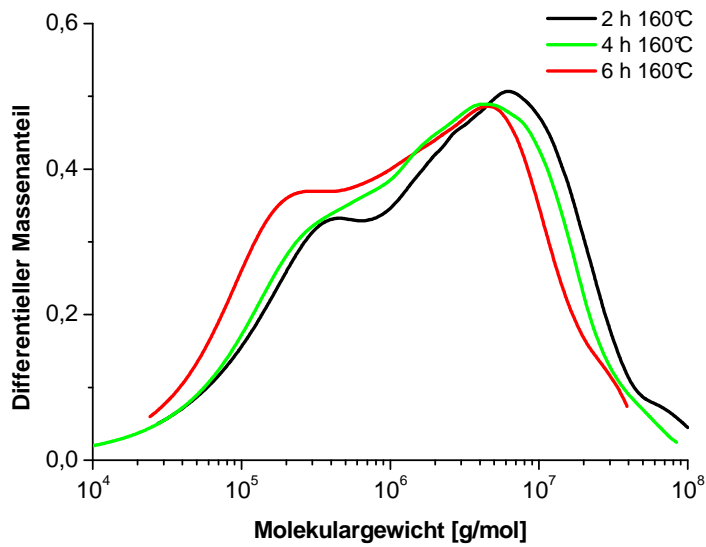
Tab. IV.4: Kennwerte zu den Molekulargewichtsverteilungen von AK042 in Abb. IV.19

Abb. IV.19 a-e) zeigt eindrucksvoll, wie stark der thermo-oxidative Abbau die teilweise sehr empfindlichen UHM-Proben beeinflussen kann. Es sind die Molekulargewichtsverteilungen einer weitgehend linearen ultrahochmolekularen PE-Probe dargestellt. Die zugehörigen Massen- und Radienmittelwerte sowie die Polydispersität wurden in Tab. IV.4 zusammengefasst. Die Probenpräparation erfolgte unter verschiedenen Lösungsbedingungen, außerdem wurden die Lösezeiten variiert. Die Separation der Probe erfolgte sowohl mit HT-SEC als auch mit HT-AF4.

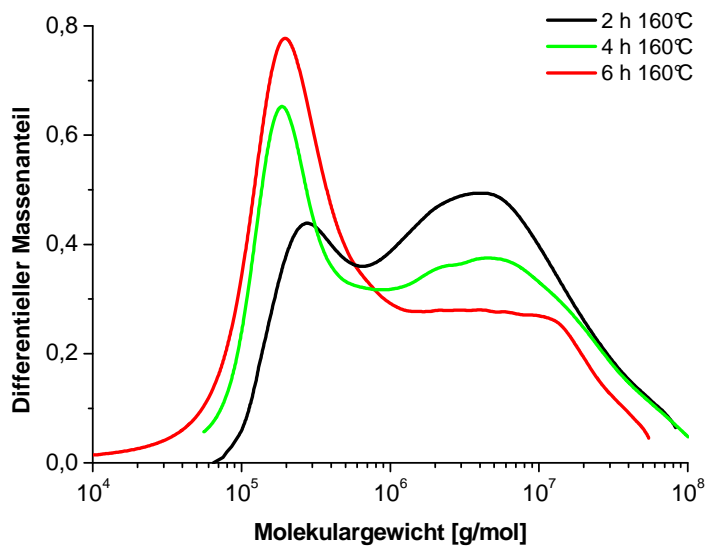
Vergleicht man die Verteilungen aus der HT-AF4 in Abb. IV.19 miteinander, so wird deutlich, dass der Molekulargewichtsabbau ohne Stabilisator extrem stark ist. Wenige Stunden Unterschied in der Lösezeit führen unter diesen Bedingungen schon zu einer sehr starken Verschiebung in Richtung niedriger Molmassen. Auch die Zugabe von Argon bzw. Argon und BHT-Stabilisator kann den Abbau nur verlangsamen, nicht aber vollständig stoppen, wie es der Langzeitversuch in Abb. IV.19 a) und d) gut veranschaulicht. Beim Vergleich von HT-AF4 und HT-SEC in IV.19 a) und d) sowie c) und e) wird deutlich, dass in der HT-SEC wesentlich geringere Molmassenunterschiede zwischen den einzelnen Verteilungen auftreten, als in der HT-AF4. Bei dem untersuchten Polymer handelt es sich um eine sehr hochmolekulare Probe mit einem mittleren Molekulargewicht weit über 1000 kg/mol. Aus diesem Grund ist wahrscheinlich der scherbedingte Abbau der Molekülketten in der Säulenfüllung sowie den zugehörigen Ein- und Auslassfritten übermäßig stark ausgeprägt [30, 38-44]. Der thermo-oxidative Molekulargewichtsabbau ist im Falle der SEC-Messungen mit dem intensiven Scherabbau überlagert. Dies führt zu viel geringeren Massenmittelwerten als in der HT-AF4. Neben höheren Mittelwerten liefern die HT-AF4-Messungen auch eine geringere Verteilungsbreite in Form niedrigerer Polydispersitäten als in der HT-SEC (Tab. IV.4). Für die unstabilisierten Proben ist wahrscheinlich der Materialverlust durch die Poren der Akkumulationsmembran die Hauptursache für die geringeren Verteilungsbreiten. Die obere Verlustgrenze der Keramikmembranen liegt bei einer Äquivalentmolmasse des PE von 346 kg/mol. Die Verteilungskurven aus der HT-AF4 für die mit BHT oder Argon stabilisierten Proben zeigen ausschließlich Molekulargewichte oberhalb der oberen Verlustgrenze der verwendeten Keramikmembran. Die Absaugung von niedermolekularem Material durch die Membranporen des HT-AF4-Kanals kann in diesem Fall nicht die Ursache für die geringeren Verteilungsbreiten sein. Die größere Polydispersität der Kurven aus der HT-SEC ist wahrscheinlich eher ein weiteres Indiz für den Scherabbau. Die größeren Ketten sind stärker vom Abbau betroffen als die kleinen. Durch die Zerstörung der sehr großen Teilchen werden wahrscheinlich Polymerketten mit geringerem Molekulargewicht als Abbauprodukte erzeugt. In der HT-AF4 werden diese Bruchstücke wegen der geringen Größe abgesaugt, während sie in der HT-SEC erhalten bleiben und so die Verteilung in niedermolekularer Richtung verbreitern. Betrachtet man die Verläufe der Molekulargewichte für sehr lange Lösezeiten, so fällt sowohl bei der stabilisierten, als auch bei der unstabilisierten HT-AF4-Probe eine deutliche Verlangsamung des thermo-oxidativen Abbaus auf. Demnach ist wahrscheinlich auch der thermische Abbau molekulargewichtsselektiv. In der HT-SEC werden die vor der Probeninjektion schon

thermisch abgebauten Polymerketten zusätzlich noch geschert. Hierbei werden die hohen Molekulargewichte, welche bei vorhergehender Stabilisierung noch in der Probenlösung vorhanden sind, selektiv abgebaut, während die kurzkettigen Degradationsprodukte des thermo-oxidativen Abbaus kaum noch geschert werden. Die Folge ist ein viel geringerer Unterschied zwischen stabilisierten und unstabilisierten Proben in der HT-SEC. Der Versuch zeigt deutlich, dass sich die HT-AF4 wesentlich besser zur Untersuchung des thermischen Molekulargewichtsabbaus eignet als die HT-SEC. Die extrem großen Polymerketten und damit auch die zugehörige, starke thermo-oxidative Degradation können in der HT-SEC wegen der extremen Scherbelastung nicht oder nur unzureichend detektiert werden. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass der thermische Abbau von Polyolefinen in Lösung bisher nur sehr oberflächlich untersucht wurde.

Neben weitgehend linearem, ultrahochmolekularem PE wurde auch stark verzweigtes UHM-LDPE unter analogen Bedingungen auf den thermischen Abbau hin untersucht. Bei dieser Probe wurde jedoch auf die HT-SEC-Trennung verzichtet, da die Auswirkung des thermischen Molmassenabbaus auf die Verteilungskurve in der HT-AF4 aufgrund der fehlenden Scherbelastung besser zu beobachten ist. Außerdem ist bei stark verzweigten Proben die SEC-Trennung häufig durch abnormale Elutionseffekte verfälscht, welche eine vollständige Separation der Probe verhindern [45-53]. Die mittels Lichtstreuung erhaltenen differentiellen Molmassenverteilungen der bimodalen LDPE-Probe sind in Abb. IV.20 a-b) dargestellt, die zugehörigen Verteilungskennwerte sind in Tab. IV.5 zusammengefasst.



(a)



(b)

Abb. IV.20: Molekulargewichtsverteilungen der stark langkettenverzweigten Probe CSTR LDPE 2 aus der HT-AF4-MALLS, Variation von Lösezeit und Stabilisierung, Kanal HT-2, Molekulargewichte berechnet aus den Lichtstreuendaten

(a) HT-AF4, stabilisiert mit BHT und Argon

(b) HT-AF4, unstabilisiert

Trennmethode Stabilisierung (Struktur)	Lösezeit [h]	M _w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
HT-AF4 BHT + Ar (Anstieg R _g -M = 0.36) *	2	7726	116	17,40
	4	6246	117	12,78
	6	5110	102	14,28
HT-AF4 (Anstieg R _g -M = 0.36) *	2	6166	113	9,63
	4	6605	109	15,67
	6	4423	99	11,36

*lineares Polymer in gutem Lösungsmittel: Anstieg R_g-M = 0,588 [166]

Tab. IV.5: Kennwerte zu den Molekulargewichtsverteilungen von CSTR LDPE 2 in Abb. IV.20

In Abb. IV.20 a) zeigt sich trotz intensiver Stabilisierung ein Abbau der hochmolekularen Fraktion, welcher sich als leichte Verschiebung der kompletten Verteilungskurve in Richtung niedermolekularer Flanke manifestiert. Die unstabilisierte Probe (Abb. IV.20 b)) zeigt neben der Verschiebung der Kompletterteilung auch einen deutlichen Rückgang der Häufigkeit im hochmolekularen Peak zugunsten der niedermolekularen Schulter. Das LDPE weist sowohl mit als auch ohne Stabilisierung bzw. auch nach langer Lösezeit ein sehr hohes mittleres Molekulargewicht auf (Tab. IV.5). Dieses Resultat deutet darauf hin, dass stark langkettenverzweigte Proben wahrscheinlich im Mittel wesentlich unempfindlicher gegenüber thermischem Abbau sind als lineare Polymere mit ähnlichem Molekulargewicht. Beim LDPE gibt es sehr viele Seitenketten. Aufgrund ihrer Häufigkeit wird hier vermehrt die Degradation stattfinden. Da die Seitenketten oft nur geringe Längen aufweisen (Kurzkettenverzweigungen), wird sich hier ein Kettenbruch wesentlich schwächer auf das Molekulargewicht des Gesamtmoleküls auswirken, als beispielsweise bei einer vergleichbaren linearen Kette. Um eine generelle Aussage über den Einfluss des thermischen Abbaus bei verschiedenen Molekulargewichten, Kettenstrukturen und Polymerarten zu erhalten, wurden zahlreiche weitere Proben in analoger Weise untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. IV.6 zusammengefasst.

Probenbezeichnung (Struktur)	Trennmethode Stabilisierung	Lösezeit [h]	M _w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
PE Postnova B langkettenverzweigt (Anstieg R _g -M = 0.47)*	HT-AF4 BHT + Ar	2	937	70	1,13
		4	583	59	1,12
		6	447	49	1,08
	HT-AF4	2	784	64	1,13
		4	543	53	1,16
		6	450	45	1,09
PP LIN 1 linear (Anstieg R _g -M = 0.58)*	HT-AF4 BHT + Ar	2	1656	133	1,35
		4	1297	87	1,45
		6	1162	77	1,49
	HT-AF4	2	786	65	1,42
		4	719	59	1,33
		6	650	53	1,24
	HT-SEC BHT + Ar	2	539	35	1,55
		4	454	33	1,83
		6	357	29	2,46
	HT-SEC	2	427	32	1,90
		4	380	31	2,62
		6	349	29	2,81
PP 180 HMS langkettenverzweigt (Anstieg R _g -M = 0.50)*	HT-AF4 BHT + Ar	2	1275	80	1,62
		4	976	69	1,67
		6	723	42	1,31
	HT-AF4	2	600	58	1,40
		4	575	52	1,44
		6	437	49	1,45
PP LCB 1 langkettenverzweigt (Anstieg R _g -M = 0.42)*	HT-AF4 BHT + Ar	2	2759	74	1,82
		4	1267	50	1,51
		6	939	48	1,43
	HT-AF4	2	1995	65	1,66
		4	857	52	1,44
		6	485	35	1,13

*lineares Polymer in gutem Lösungsmittel: Anstieg R_g-M = 0,588 [166]

Tab. IV.6: Verteilungskennwerte von verschiedenen Polyolefinproben mit unterschiedlicher Struktur aus der HT-AF4 und HT-SEC, Variation der Lösungsbedingungen

In Tabelle IV.6 zeigt die verzweigte Probe PE Postnova B eine starke Tendenz zum thermischen Abbau, scheinbar unabhängig von der Stabilisierung. Wahrscheinlich gibt es neben der Degradation durch Sauerstoff noch andere Mechanismen, welche überlagert sind und nicht durch die gängigen Stabilisationsmöglichkeiten verlangsamt werden können. Eine mögliche Erklärung könnten auch Zusatzstoffe wie Additive oder Katalysatorträger sein, die eventuell den thermo-oxidativen Abbau begünstigen bzw. sogar katalytisch wirken könnten. Obwohl das Material langkettenverzweigt ist, ist der Kettenabbau nicht so gering wie beispielsweise bei den LDPE-Materialien. Da es sich bei Postnova B um ein technisches Produkt aus der komplex-koordinativen-Katalyse handelt, sind die Verzweigungen nicht baumartig, wie bei den LDPE, sondern eher als einzelne Seitenketten am Hauptstrang vorhanden, da die Verzweigungen hauptsächlich durch Kettenübertragungsreaktionen hervorgerufen werden. Somit ist der Hauptstrang besser zugänglich und eine direkte Zerstörung der Hauptkette wird wahrscheinlicher. Die Daten in der Tabelle zeigen weiterhin, dass neben PE auch PP zum Molmassenabbau beim Lösen neigt. Verglichen mit den verzweigten PP-Proben scheint der Molekulargewichtsabbau für das lineare PP viel stärker zu sein. Ohne Stabilisierung hat das mittlere Molekulargewicht bei 2 h Lösezeit im Vergleich zur stabilisierten Probe schon so stark abgenommen, dass eine Verlängerung der Löseprozedur kaum noch zu weiterem Abbau führt. Die verzweigten PP-Proben zeigen bei vergleichbaren Molmassen einen etwas verlangsamteten Abbau. Nach 2 h Lösezeit ist hier die Molmasse noch deutlich höher als z.B. bei PP LIN 1. Wie auch schon beim PE, zeigen beim PP die mittleren Molekulargewichte nach erfolgter HT-SEC-Trennung viel geringere Werte als nach der HT-AF4-Separation. Ursache hierfür ist wahrscheinlich wieder der Scherabbau in den SEC-Säulen. Durch die so erzeugten geringen Molmassen wird der thermische Abbau kaum noch erkennbar, da eventuelle Molekulargewichtsunterschiede durch den zusätzlichen Schereffekt zunichte gemacht werden. Es sind für die mit HT-SEC getrennten PP-Proben dann fast keine Molekulargewichtsunterschiede für unterschiedliche Lösezeiten mehr erkennbar, unabhängig von der Stabilisierung.

Alle Abbauuntersuchungen haben eindeutig gezeigt, dass die durchgeführten SEC-Analysen von einem zusätzlichen Scherabbau begleitet sind, dessen Ausmaß erst durch die Verwendung der HT-AF4 sichtbar wird. Die verkleinerten Massen nach der HT-SEC-Separation führen in den meisten Fällen zu einer Unterbestimmung des thermischen Abbaus. Aus den gewonnenen Daten ergibt sich die Schlussfolgerung, dass eine möglichst kurze Lösedauer für die Wiederfindung der korrekten Molekulargewichte essentiell ist. Für einige UHM-Proben ergeben sich jedoch aus einer zu kurzen Lösedauer zusätzliche Probleme für die HT-AF4-

Analyse. In Abb. IV.21 werden diese Probleme anhand der HT-AF4-Separation der Probe PE Bras B bei unterschiedlichen Lösezeiten verdeutlicht.

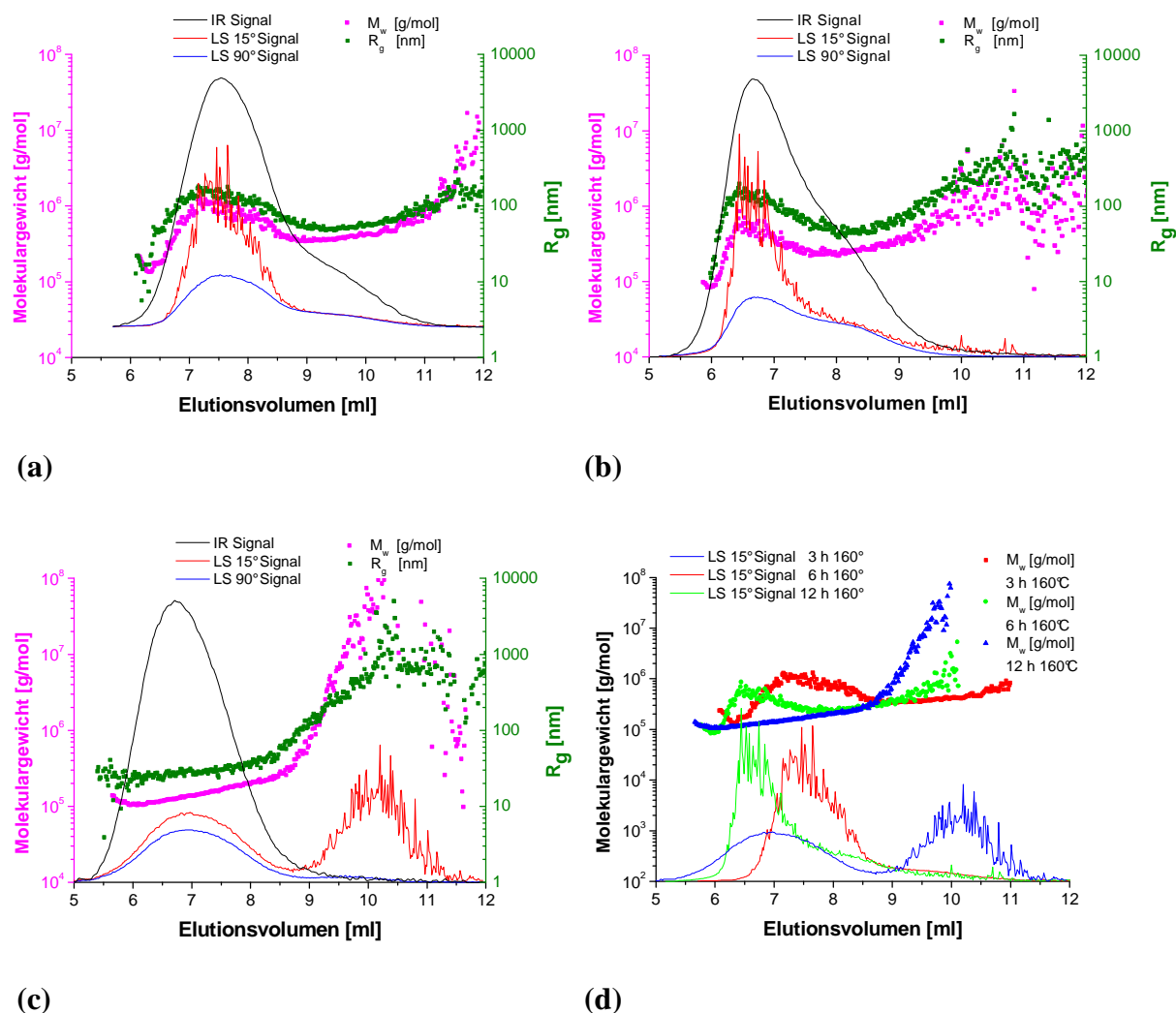


Abb. IV.21: Fraktogramme der Probe PE Bras B aus der HT-AF4, Variation der Lösezeit, Molekulargewicht und Trägheitsradius aus der Lichtstreuendetektion

(a) 3 h Lösezeit bei 160 °C

(b) 6 h Lösezeit bei 160 °C

(c) 12 h Lösezeit bei 160 °C

(d) Überlagerung aller Fraktogramme

Bei allen drei Fraktogrammen ist im 15° Lichtstreusignal ein Maximum erkennbar, welches sich durch starkes Rauschen vom Rest des Signals unterscheidet. Im 90° Signal ist dieses Maximum wesentlich schwächer ausgeprägt. Die starke Streuung bei kleinen Winkeln weist auf die Elution sehr großer Strukturen innerhalb des beschriebenen Peaks hin [45]. Betrachtet man die aus den Lichtstreuendaten errechneten Molmassen und Trägheitsradien, so zeigen diese ebenfalls ein Maximum im beschriebenen Elutionsbereich. Bei der Überlagerung aller drei Fraktogramme in Abb. IV.21 d) wird klar, dass es sich bei dem beschriebenen

Molmassenmaximum um eine der regulären Trennung überlagerte Co-Elution von sehr großen Molekülen handeln muss. Die nach dem normalen FFF-Mechanismus [61, 224] separierten, kleineren Polymerteilchen würden ohne diese Strukturen kontinuierlich aufgetrennt werden. Ein nahezu linearer, stetiger Verlauf des Molekulargewichts über dem Elutionsvolumen wäre die Folge. Vergleicht man die Fraktogramme nach unterschiedlichen Lösezeiten, so fällt eine deutliche Verschiebung des Molmassenmaximums auf. Beim Übergang von 3 zu 6 Stunden Lösezeit verschiebt sich das Maximum hin zum niedrigeren Elutionsvolumen (Abb. IV.21 a-b)). Außerdem ergibt sich eine leichte Verengung des betreffenden Elutionsbereichs. Nach 12 Stunden hat sich der Peak dann extrem stark hin zum hohen Elutionsvolumen verschoben (Abb. IV.21 c)). Er ist nun fast vollständig vom eigentlichen Probensignal abgetrennt. Nach 3 und 6 Stunden Lösezeit liegt die molare Masse des Maximums bei etwa 1000 kg/mol. Nach 12 Stunden zeigt sich eine starke Erhöhung des detektierten Molekulargewichts auf 10^5 kg/mol, die zugehörigen Radian liegen nun um 1000 nm. Wahrscheinlich handelt es sich bei den überlagerten Strukturen in Wirklichkeit somit um sehr große Partikel, welche nach dem Steric- [118-119] oder Hyperlayer-FFF-Mechanismus [120-121] separiert werden und die somit zusammen mit den kleineren, monomolekular gelösten Makromolekülen co-eluieren, welche nach dem normalen FFF-Separationsmodus getrennt werden. Die detektierten Molekulargewichte und Radian stellen nur einen Mittelwert dar und sind daher viel geringer als die der isolierten großen Strukturen, aber immer noch höher, als bei einer störungsfreien Separation zu erwarten wäre. Während der Lösephase verändert sich das Retentionsverhalten der überlagerten Strukturen. Nach sehr langer Lösezeit (12 Stunden) werden diese Partikel dann plötzlich so stark zurückgehalten, dass sie erst bei sehr hohen Elutionszeiten, höher als die der eigentlichen Probenmoleküle, den Kanal verlassen. In diesem Fall gibt es daher kaum noch eine Überlagerung mit den kleineren Molekülen und die molare Masse sowie der Radius steigen stark an. Die resultierende Elutionsgeschwindigkeit dieser Teilchen wird sich somit kontinuierlich vergrößern. Der Mechanismus des Steric- und Hyperlayer-Mechanismus wurde bereits im Abschnitt III.2.2.1 eingehend erklärt bzw. in IV.1.1.3 anhand der unzureichenden Separation von PS-Standards beschrieben. Die Überlagerung des normalen mit dem Steric-FFF-Mechanismus ist in Abb. IV.22 schematisch für das Fraktogramm aus Abb. IV.21 a) dargestellt.

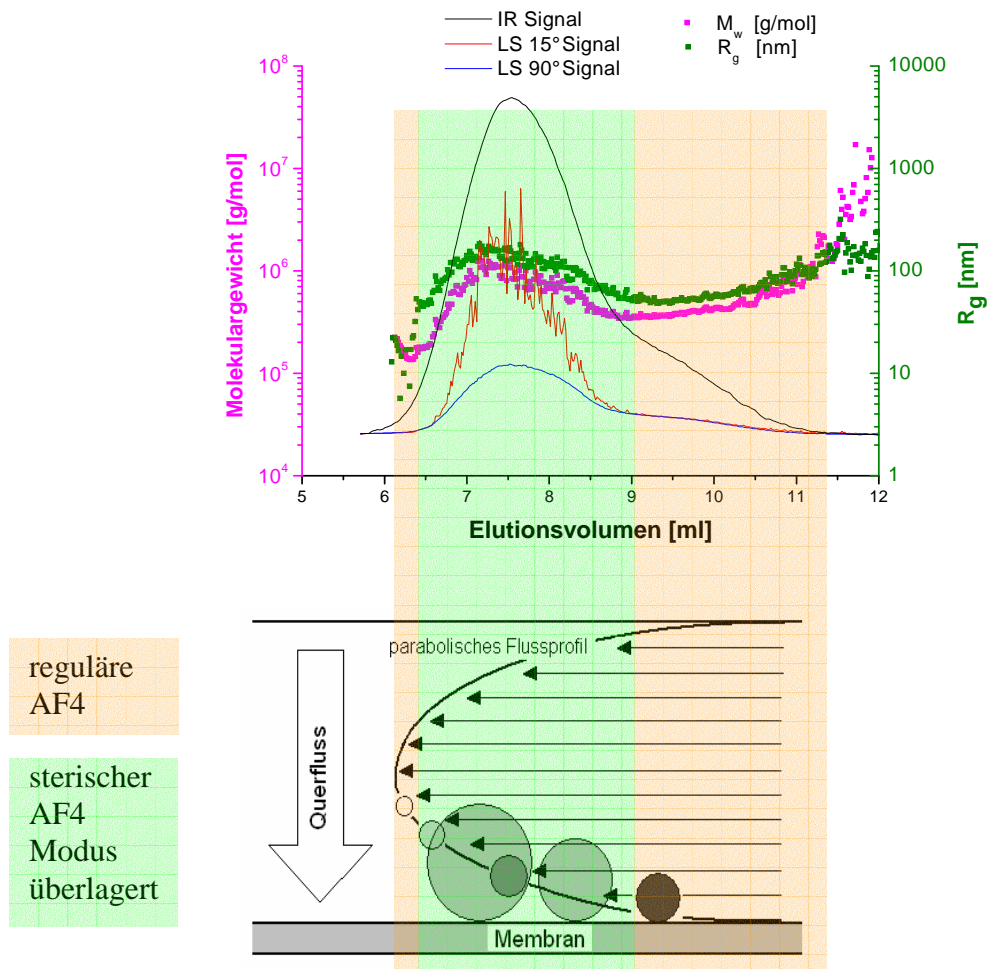


Abb. IV.22: Schema der Überlagerung von AF4 im sterischen und normalen Modus anhand des Fraktogramms aus Abb. IV.21 a)

Wenn in einer Probe sowohl sehr große Teilchen als auch Moleküle < 1000 nm enthalten sind, kann es zur beobachteten Co-Elution kommen, da die großen Moleküle durch den sterischen Effekt beschleunigt werden und diese somit die Elutionsgeschwindigkeit von viel kleineren Makromolekülen erreichen können. Als Ursache für die Anwesenheit sehr großer Strukturen in der Probe PE Bras B wären Lösungsirregularitäten oder Gelteilchen denkbar. Strukturen, welche mehrere zusammenhängende Polymerketten enthalten, könnten im Fall von UHM-Polymeren wahrscheinlich sehr schnell die beschriebenen Radien von > 1000 nm erreichen. Die Einzelketten alleine sind schon sehr hochmolekular, bleiben mehrere Ketten durch unzureichende Auflösung oder Entanglement miteinander verbunden, wird wahrscheinlich sehr schnell die kritische Grenze für den Steric-Modus überschritten. Die Radien der regulär gelösten, monomolekularen Polymerketten übersteigen in Abb. IV.21 hingegen kaum einen Wert von 200 nm. Sollte es sich bei den überlagerten, sehr großen Strukturen nicht um Lösungsirregularitäten handeln, so müssten auch Polymermoleküle mit

Radien zwischen 200 und 1000 nm in der Probe enthalten sein, da die Polymerisation ein kontinuierlich ablaufender Prozess ist. Die Moleküle müssten dann noch nach dem regulären AF4-Mechanismus getrennt werden und sollten somit im Fraktogramm als höher ansteigende Molekulargewichts- oder Radienkurve sichtbar sein. Die Separationslücke zwischen normalem und sterischen FFF-Modus wäre in diesem Fall als Zunahme des Anstieges der Molekulargewichts-/Radienkurven bei hohen Elutionsvolumina sichtbar. Die Abwesenheit der beschriebenen Zwischengrößen sowie der durchgehend konstante Anstieg im Fraktogramm deuten hingegen stark auf Teilchen aus mehr als einer Polymerkette hin, da nur so der schlagartige Radien- bzw. Massenanstieg erklärt werden kann, welcher sich dann in Abb. IV.21 a-b) als Co-Elution im Steric-Modus bemerkbar macht. Die Verschiebung des Co-Elutionspeaks mit zunehmender Lösezeit könnte in diesem Fall durch eine, vom Lösungszustand abhängige, Strukturveränderung der schlecht gelösten oder Gelteilchen begründet werden. Beim Übergang von 3 zu 6 Stunden Lösezeit verschiebt sich das Elutionsvolumen des Co-Elutionsbereichs hin zu kleineren Werten (Abb. IV.21 a-b)). Ursache hierfür könnte das Aufquellen der schlecht gelösten Überstrukturen sein. Lösungsmittel diffundiert mit zunehmender Lösezeit in das Knäuel und bewirkt somit eine Aufweitung der teilgelösten Struktur. Diese Aufweitung ist dann mit einer Zunahme des Teilchenradius verbunden, wodurch sich im Steric-Modus eine frühere Elution ergibt. Wird die Lösezeit anschließend auf 12 Stunden erhöht (Abb. IV.21 c)), kommt es wahrscheinlich zur teilweisen Auflösung oder thermischen Zerstörung der Überstrukturen. Wahrscheinlich sind die Überreste immer noch wesentlich größer als die monomolekular gelösten Ketten, aber die Teilchengröße liegt schon unterhalb der Grenze für die Elution im Steric-Modus. Die Bruchstücke werden jetzt nach dem regulären AF4-Mechanismus getrennt. Nun ist auch ein steiler werdender Anstieg der detektierten Molekulargewichts- und Radienkalibrationskurve sichtbar, d. h. die Trennung erfolgt zwar entsprechend dem normalen Modus, jedoch liegen die Teilchenradien knapp unter 1000 nm. Dies ist der Bereich der Separationslücke kurz vor dem Übergang zum Steric- bzw. Hyperlayer-Modus, wo die Trennleistung kontinuierlich abnimmt. Im Abschnitt IV.1.1.3 wurde bereits für sehr hochmolekulare PS-Standards eine ähnliche Verringerung der Trennleistung beschrieben.

Wahrscheinlich ist der Auflöseprozess der großen Überstrukturen in diesem Fall mit dem thermischen Abbau überlagert, so dass auch die regulär gelösten Makromoleküle mit steigender Lösezeit ein verringertes Molekulargewicht aufweisen. Deutlich wird dieser Effekt an der immer früheren Detektion des Signals der regulär gelösten und nach dem normalen FFF-Mechanismus separierten Probenanteile in Abb. IV.21 a-c). Wie in den vorangegangenen

Experimenten bereits gezeigt werden konnte, lässt sich der thermische Abbau auch durch umfangreiche Stabilisierungsmaßnahmen nie ganz verhindern, sondern nur verlangsamen. Da die HT-AF4 kaum Scherabbau zeigt, sind bei dieser Methode die detektierbaren Massen stark erhöht. Aber gerade sehr große Molmassen sind auch verstärkt vom thermischen Abbau betroffen und die Ergebnisse werden, trotz umfangreicher Inertisierung und Stabilisierung, verfälscht. Da in der HT-AF4 keine Filtration durch eine partikuläre stationäre Phase erfolgt, ist es wahrscheinlich möglich, dass neben den monomolekular gelösten Makromolekülen auch sehr große Strukturen, wie sie z.B. durch unvollständiges Lösen entstehen, zu detektieren. Ab einer kritischen Größe kommt es jedoch zur Co-Elution mit kleineren Molekülen. Durch die mangelhafte Auftrennung ist für derartige Proben keine eindeutige Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung und der Kettenkonformation mehr möglich. Aus diesem Grund müssen für eine erfolgreiche Auswertung der AF4-Messung immer alle Lösungsirregularitäten beseitigt sein. Im Fall von ultrahochmolekularen Polyolefinen sollte aus diesem Grund eine gewisse Mindestlösezeit von ca. 4 Stunden bei 160°C eingehalten werden, welche für die meisten Proben eine komplette Auflösung bewirkt. Längere Lösezeiten bei hoher Temperatur sind jedoch immer mit einem verstärkten thermo-oxidativen Abbau verbunden. Es muss also, insbesondere für sehr hochmolekulare Proben, oftmals ein deutlicher Molekulargewichtsabbau in Kauf genommen werden, da sonst kein vollständiges Auflösen gewährleistet werden kann und Probleme mit Co-Elution durch den Übergang zur Steric- oder Hyperlayer-FFF auftreten können. Um die Abbaueffekte so gering wie möglich und für alle Proben vergleichbar zu gestalten, wurde eine Lösezeit von 4 Stunden, bei einer Temperatur von 160°C und einer Konzentration von 2-3 mg/ml als Standardbedingung, für die Probenpräparation gewählt. Stabilisiert wurden die UHM-Proben standardmäßig mit 1 mg/ml BHT, das Lösungsmittel wurde zusätzlich mit hochreinem Argongas inertisiert.

1.2.4 Fazit

Die Optimierung der AF4 bei hoher Temperatur zeigte bezüglich der Gradientenführung und Separationsqualität ähnlich gute Ergebnisse wie bei den Raumtemperaturmessungen. Für polydisperse PE-Proben ergaben sich neue Erkenntnisse zur optimalen Abstimmung der Trennflüsse: Neben der Gradientenoptimierung ist auch eine gute Abstimmung der Fokussierung auf die zu trennende Probe essentiell. Nur so lassen sich möglichst gute Wiederfindungsraten und ausreichende Signalintensitäten realisieren. Um die Konzentrationsdetektion apparativ zu verbessern, wurde auch ein ELSD als Konzentrationsdetektor getestet, welcher unter bestimmten Umständen anstelle von RI oder

IR eingesetzt werden kann. Die experimentellen Ergebnisse belegten jedoch eindeutig die starke, nichtlineare Abhängigkeit des Detektorsignals von der Konzentration, dem Molekulargewicht und der Kettenstruktur für das verwendete Polymer-Lösungsmittel-System. Die vielen Einflussparameter machten eine Nutzung des ELSD als universellen Konzentrationsdetektor unmöglich.

Untersuchungen an sehr hochmolekularen PE- und PP-Proben ergaben eine sehr starke Neigung dieses Materials zum thermischen Abbau während des Auflösevorgangs. Es konnte deutlich gezeigt werden, dass bei regulären HT-SEC-MALLS-Messungen das wahre Ausmaß des Degradationsprozesses nicht erkennbar ist, während die HT-AF4 gerade den extremen Abbau der ultrahochmolekularen Anteile erst detektierbar macht. Es wurde eine neuartige und aufwendige Löseprozedur entwickelt und an zahlreichen Proben getestet. Diese neue Methode ermöglicht eine deutliche Reduzierung des thermo-oxidativen Abbaus. Trotz aufwendiger Vorkehrungen kann der thermische Abbau jedoch nie vollständig unterdrückt werden.

Insbesondere für sehr hochmolekulare Proben, welche unzureichend aufgelöst wurden, hat sich bei der HT-AF4 das Problem der Co-Elution von sehr großen, schlecht gelösten Überstrukturen zusammen mit regulär gelösten Makromolekülen gezeigt. Die Co-Elution konnte durch die fehlende Filterwirkung der HT-AF4 und mit Hilfe von verschiedenen größenselektiven FFF-Trennmodi erklärt werden. Da für die korrekte Ermittlung einer differentiellen Molekulargewichtsverteilung und zur Kettenstrukturanalyse eine vollständige Separation der Probe notwendig ist, kann man die Auflöseprozedur nicht beliebig kurz gestalten, um so den thermo-oxidativen Abbau zu reduzieren. Aus diesem Grund muss immer ein Mittelweg zwischen gutem Lösungszustand und geringem Probenabbau beschritten werden.

2. Charakterisierung von Polyethylen

2.1 Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für lineares PE

Um einen möglichst umfassenden Eindruck über die Separationsqualität und den verminderten Scherabbau in der HT-AF4 gegenüber der standardmäßig eingesetzten HT-SEC zu gewinnen, wurde eine sehr breit verteilte, als weitgehend linear bekannte, PE-Referenzprobe mit beiden Trenntechniken separiert. In Abb. IV.23 a-b) sind das Fraktogramm aus der HT-AF4 sowie das zugehörige Elugramm aus der HT-SEC für die Probe NIST SRM 1496 in einheitlicher Skalierung gegenübergestellt.

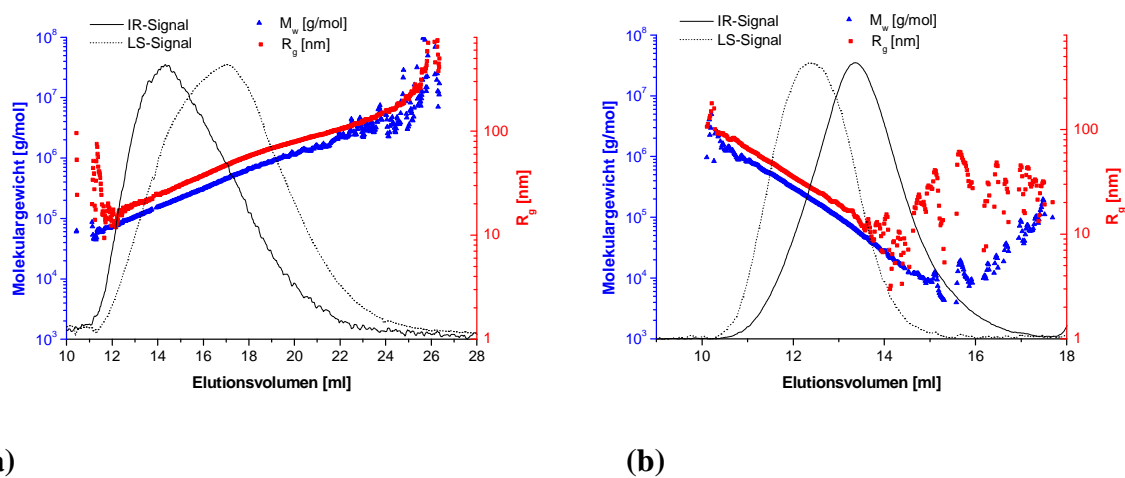


Abb. IV.23: Fraktogramm und Elugramm von NIST SRM 1496, Molekulargewicht und Trägheitsradius berechnet aus den Lichtstreudaten, Kanal HT-1

(a) Fraktogramm aus der HT-AF4

(b) Elugramm aus der HT-SEC, 2 x PL Olexis Säule

Der Vergleich von Fraktogramm und Elugramm in Abb. IV.23 zeigt, dass es möglich ist, eine HT-AF4-Separation im gleichen Zeitrahmen wie die zugehörige SEC-Analyse mit zwei Trennsäulen zu gestalten. Die Verwendung eines exponentiell abnehmenden Querflussgradienten in der HT-AF4 erlaubt die Einstellung einer linearen Molmassen- und Radienkalibrationskurve für das als weitgehend linear bekannte Polymermaterial. Mit den gewählten Trennparametern zeigt die HT-AF4 eine etwas bessere Größenseparation als die HT-SEC, was sich in einem leicht flacheren Anstieg der Molmassenelutionskurve aus der HT-AF4 widerspiegelt. Wie zu erwarten, werden nach der HT-AF4-Separation deutlich höhere Radien und Molekulargewichte detektiert als mit der HT-SEC. Dieser Umstand ist wahrscheinlich auf die, schon mehrfach erwähnte, Scherdegradation in der SEC-Säule oder

den Säulenfritten zurückzuführen. Offensichtlich enthält die Referenzprobe Molekulargewichte über 1000 kg/mol. Für PE-Moleküle mit Kettenlängen in dieser Größenordnung ist eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Scherkräften schon bekannt [30]. Die HT-SEC zeigt wiederum bei niedrigen Radien und Molmassen viel kleinere Werte als die HT-AF4. Dieser Effekt ist auf den selektiven Molmassenverlust durch die Poren der Keramikmembran zurückzuführen. Die offensichtlichen Stärken und Schwächen der Methoden werden beim Vergleich der differentiellen Molekulargewichtsverteilungskurven in Abb. IV.24 noch wesentlich deutlicher. Hier sind Molekulargewichtsverteilung und Konformationsauftragung für beide Methoden dargestellt, die zugehörigen Verteilungskennwerte sind in Tabelle IV.7 zusammengefasst.

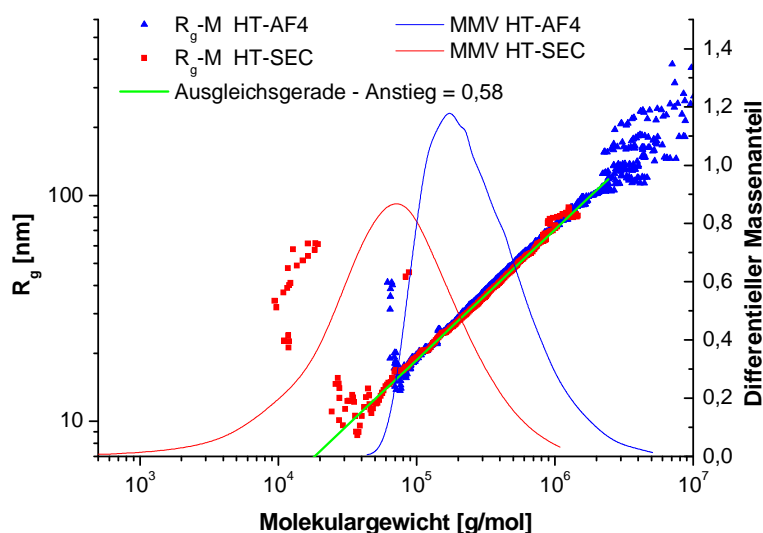


Abb. IV.24: Molmassenverteilungskurven und Konformationsauftragung für NIST SRM 1496, berechnet aus den Lichtstreuendaten, separiert mit HT-AF4 und HT-SEC, Kanal HT-1

Die Molmassenverteilung aus der HT-AF4 zeigt einen deutlich betonten hochmolekularen Anteil über 1000 kg/mol, während die Molmassen aus der HT-SEC 1000 kg/mol nicht übersteigen. Da die Probe auch sehr viel kleinere Makromoleküle enthält, wird bei dieser Darstellung der Daten ein deutlicher, niedermolekularer Anteil in der HT-SEC erkennbar, welcher in der HT-AF4 komplett fehlt. Durch die obere Verlustgrenze von ca. 165 kg/mol PE-Äquivalent bei Kanal HT-1, gehen Makromoleküle unter diesem Molmassenwert teilweise verloren. Da die obere Verlustgrenze über dem Maximum der HT-SEC-Verteilungskurve liegt, ist das maximale Molekulargewicht der Verteilung aus der HT-AF4 zu höheren Werten hin verschoben. Die Verteilungskennwerte in Tabelle IV.7 spiegeln den Scherabbau, aber auch den Molmassenverlust wider. Die Massenmittelwerte aus der HT-AF4

sind signifikant größer, die Polydispersität hingegen ist signifikant kleiner als in der HT-SEC, da ein Großteil der Makromoleküle durch die Membran verloren geht. Außerdem fehlen die Kettenabbauprodukte aus der Scherdegradation, welche ebenfalls nur noch geringe Molekulargewichte haben sollten und so wahrscheinlich die Verteilungsbreite in der SEC zusätzlich erhöhen.

Der ausgeprägte Molmassenverlust begrenzt stark die Einsetzbarkeit der HT-AF4 zur Analyse von Makromolekülen mit kleinerer Molmasse bzw. mit sehr breiter Verteilung. Allerdings wird anhand dieser Probe auch deutlich, dass durch minimierten Scherabbau in der HT-AF4 neue Informationen über den hochmolekularen Bereich gewonnen werden können, welche mit konventionellen Methoden bisher nicht zugänglich waren.

Die Konformationsauftragung zeigt für beide Messmethoden einen linearen Verlauf, der fast exakt deckungsgleich ist. Der Anstieg der Ausgleichsgeraden liegt bei 0,58 und erreicht somit fast den theoretisch berechneten Idealwert von 0,588 für ein ungestörtes Knäuel einer linearen Polymerkette in einem guten Lösungsmittel [166]. Entsprechend der Einsatzgrenzen der Methoden kann die Konformationsauftragung in der HT-SEC bis zu Radien von 10 nm ausgewertet werden, darunter ist die Winkelabhängigkeit für den verwendeten Laser nicht mehr gegeben [45]. In der HT-AF4 sind auch höhermolekulare Teilchen zugänglich. Aus diesem Grund ist für die Probe NIST SRM 1496 bis zu Trägheitsradien von 200 nm eine Kettenstrukturanalyse über die R_g -M-Beziehung möglich.

Aus den experimentellen Ergebnissen der linearen Referenzprobe lässt sich für die gewählten Trennbedingungen ein beginnender Scherabbau für ein Molekulargewicht von $> 1000 \text{ kg/mol}$ ableiten. Im vorliegenden Fall sollte es zwischen diesem Wert und der oberen Verlustgrenze der HT-Membran einen Bereich geben, wo beide Methoden äquivalent sind. Aus diesem Grund wurde eine weitere lineare Probe separiert, die keine Molekulargewichte über 1000 kg/mol enthält. In Abb. IV.25 sind die zugehörigen Molekulargewichtsverteilungen aus der HT-AF4- und HT-SEC-Analyse, überlagert mit der jeweiligen Konformationsauftragung, dargestellt.

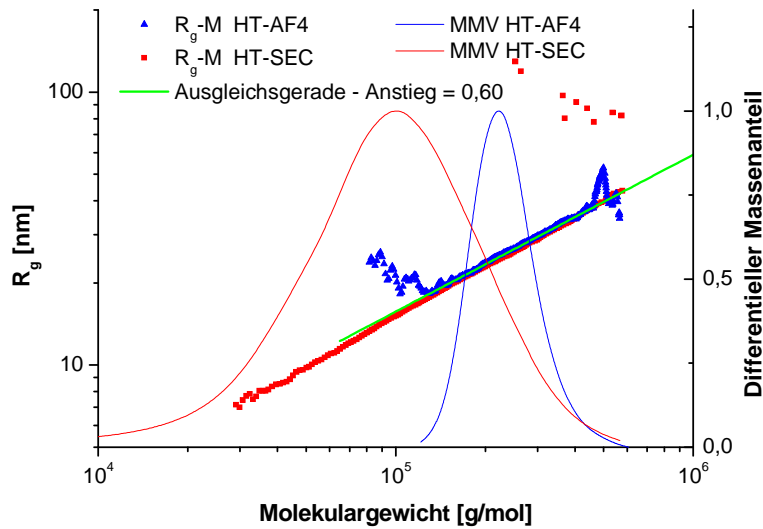


Abb. IV.25: Molekulargewichtsverteilung und Konformationsauftragung für PE Postnova linear1, berechnet aus den Lichtstreudaten, separiert mit HT-SEC und HT-AF4, Kanal HT3

Probe	Trennmethode	M_w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
PE NIST SRM 1496	HT-AF4	393	59	1,84
	HT-SEC	115	37	4,25
PE Postnova linear1	HT-AF4	242	29	1,13
	HT-SEC	139	25	1,89

Tab. IV.7: Kennwerte zur differentiellen Molekulargewichtsverteilung von PE NIST SRM 1496 und PE Postnova linear1 aus der HT-AF4- und HT-SEC-MALLS-Analyse

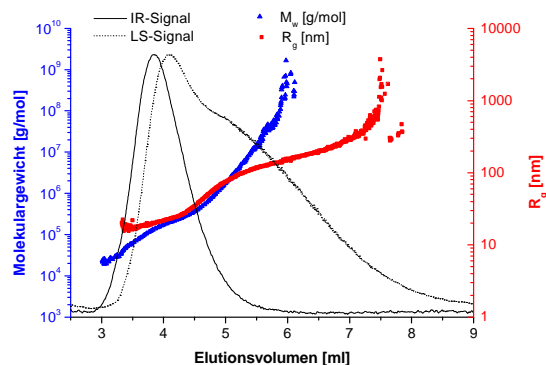
Die Molekulargewichtsverteilungen aus der HT-SEC und HT-AF4 für die Probe PE Postnova linear1 zeigen im niedermolekularen Bereich deutliche Unterschiede. Da es sich um eine relativ breit verteilte Probe handelt, sind entsprechend viele Makromoleküle unterhalb der Verlustgrenze der Keramikmembran enthalten. Diese gehen während der Separation verloren und fehlen anschließend in der berechneten Molekulargewichtsverteilung. Betrachtet man jedoch den hochmolekularen Abschnitt der Kurve, so erreichen die Molekulargewichte für beide Separationsmethoden die gleichen Werte. Lediglich das Maximum der Verteilung aus der HT-AF4 ist verschoben, was jedoch der hohen Verlustgrenze der Keramikmembran geschuldet ist. Da die verwendete Probe in ihrer maximalen Molmasse deutlich unterhalb von

1000 kg/mol liegt, ist die Scherbelastung in der HT-SEC wahrscheinlich nicht stark genug, um zu einem nennenswerten Kettenabbau zu führen. Daher liefern HT-SEC und HT-AF4 für dieses spezielle Polymer einen vergleichbaren hochmolekularen Abschnitt der differentiellen Molekulargewichtsverteilungskurve. Betrachtet man die überlagerte Konformationsauftragung, so ergibt sich aus beiden Methoden ebenfalls eine exakt deckungsgleiche R_g - M -Beziehung mit einem Anstieg von ca. 0,60. Dieser Wert liegt, wie auch der bei der Probe NIST SRM 1496, sehr nah an dem in der Literatur angegebenen Idealwert von 0,588 [45].

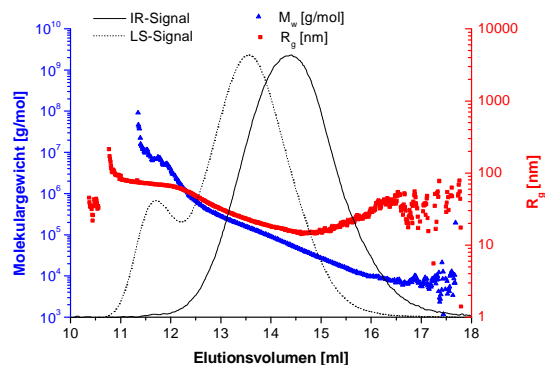
Die Messungen mit den linearen HDPE-Proben haben deutlich gezeigt, dass die HT-AF4 auch für Polyolefine korrekte und in ihrer Größenseparation mit der SEC vergleichbare Ergebnisse liefert. Die Wiederfindung der theoretischen Werte für den Anstieg der R_g - M -Beziehung beweist außerdem, dass die Rahmenbedingungen für die Lichtstreuenauswertung (Interdetektorvolumen, Brechungsindexinkrement und Auswerteformalismus) richtig gewählt wurden.

2.2 Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für verzweigtes PE

Sehr häufig finden sich in zur Verarbeitung vorgesehenen Polyolefinproben Langkettenverzweigungen, da sich über den Verzweigungsgrad verschiedene Verarbeitungseigenschaften beeinflussen lassen [225-229]. Um auch für verzweigte Polymere den Bezug zu Referenzmaterialien herzustellen, wurde das als langkettenverzweigt bekannte LDPE NIST SRM 1476 mittels HT-SEC und HT-AF4 untersucht. Dieses Material verfügt über einen geringen ultrahochmolekularen Anteil, welcher als bimodales Lichtstreusignal in der HT-SEC erkennbar ist. Das Konzentrationssignal hingegen ist unimodal, da die Konzentration von großen Polymerketten äußerst gering ist. Diese können ausschließlich mit dem Lichtstredetektor erfasst werden, da die Signalintensität mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Die Probe wurde schon in früheren Arbeiten auf ihr Degradationsverhalten in der HT-SEC hin untersucht [30, 69]. Es ist bekannt, dass das detektierte Molekulargewicht sehr stark von der für die HT-SEC gewählten Flussrate abhängt. In Abb. IV.26 sind das Fraktogramm aus der HT-AF4 sowie das zugehörige Elugramm aus der HT-SEC gegenübergestellt.



(a)



(b)

Abb. IV.26: Fraktogramm und Elugramm von NIST SRM 1476 mit Molekulargewicht und Trägheitsradius berechnet aus den Lichtstreudaten, Kanal HT-1

(a) Fraktogramm aus der HT-AF4

(b) Elugramm aus der HT-SEC, 2 x PL Olexis Säule

Beim Vergleich von Elugramm und Fraktogramm fällt der viel stärker ausgeprägte hochmolekulare Anteil im Lichtstreusignal aus der HT-AF4 auf. Scheinbar ist in dieser Probe deutlich mehr ultrahochmolekulares Material enthalten, als bisher mittels HT-SEC gefunden werden konnte, da hier die Scherbelastung eine starke Degradation der hohen Molekulargewichte nach sich zieht. Beim Vergleich der Molmassen- und Radienkalibrationskurve aus der Lichtstreuung, erkennt man in beiden Abbildungen jeweils zwei Fraktionen mit unterschiedlichem Anstieg der Kurven, was auf eine bimodale Mikrostruktur schließen lässt. Wie schon von den unterschiedlichen Lichtstreusignalen abgeleitet werden kann, werden in der HT-AF4 sehr viel höhere Molekulargewichte und Radien detektiert als in der HT-SEC. Wegen der Verlustgrenze der Keramikmembran fehlt im Fraktogramm aus der HT-AF4 jedoch der niedermolekulare Anteil der Molmassen, welcher im Elugramm gut sichtbar ist. Neben den unterschiedlichen Molmassengrenzen ist im Elugramm aus der HT-SEC ein weiteres Phänomen erkennbar, welches häufig für verzweigte Polymermoleküle beschrieben wird. Entsprechend der gängigen Theorie zum Trennmechanismus der SEC, sollte sich bei steigender Elutionszeit ein Abnehmen des hydrodynamischen Volumens und damit auch des Molekulargewichts bzw. des Radius zeigen. In Abb. IV.26 b) erkennt man jedoch ein erneutes Ansteigen der Radienwerte ab einem Elutionsvolumen von 14,5 ml. Für die Molmasse ist dieser Effekt ebenfalls sichtbar, jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. In Abb. IV.27 ist die Molekulargewichtsverteilung und die R_g -M-Beziehung aus der HT-SEC und HT-AF4 für NIST SRM 1476 dargestellt.

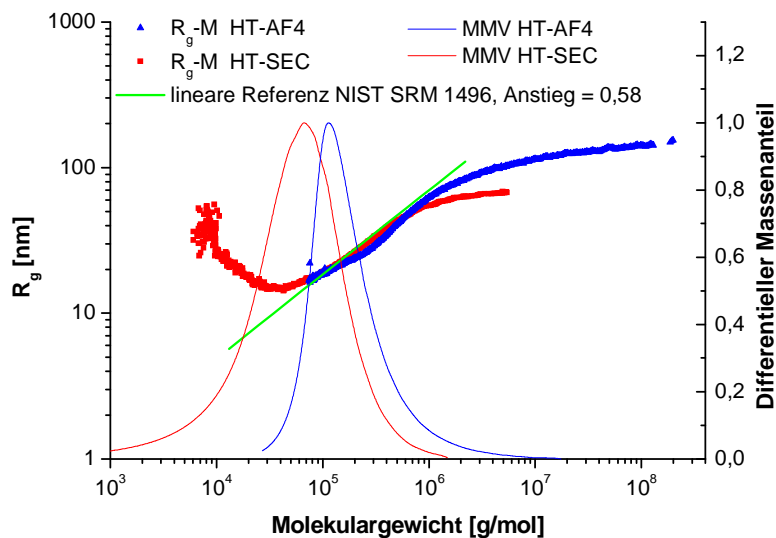


Abb. IV.27: Molekulargewichtsverteilung und Konformationsauftragung für LDPE NIST SRM 1476, berechnet aus den Lichtstreuendaten, separiert mit HT-SEC und HT-AF4, Kanal HT-1

Auch in dieser Auftragsvariante erkennt man deutlich die höheren Molekulargewichte und den stärker ausgeprägten Anteil an hohen Massen nach der HT-AF4-Separation. Durch den Verlust der kleinen Makromoleküle ist die Verteilungskurve aus der HT-AF4 abgeschnitten, während die HT-SEC einen hohen niedermolekularen Anteil zeigt. Die größere Signalintensität in der hochmolekularen Region bei der HT-AF4-Separation ermöglicht auch für die sehr großen Makromoleküle noch eine korrekte Bestimmung der R_g -M-Beziehung. Vergleicht man die Konformationsauftragungen für beide Trenntechniken, so fällt weiterhin auf, dass in beiden Fällen eine Bimodalität in der Kettenstruktur erkennbar ist. Der niedermolekulare Teil der Verteilung zeigt in der R_g -M-Kurve einen Anstieg, welcher sehr nahe am linearen Referenzwert der Probe NIST SRM 1496 bei ca. 0,58 liegt. Der hochmolekulare Abschnitt weist eine viel stärkere Molekülkontraktion auf, welche wahrscheinlich auf einen höheren Verzweigungsgrad zurückzuführen ist und durch einen stark reduzierten Anstieg der R_g -M-Kurve sichtbar wird. Die Separation mittels Feldflussfraktionierung offenbart, dass der stark verzweigte Anteil der hochmolekularen Fraktion in Wirklichkeit erst bei viel höheren Molekulargewichten beginnt, als es aus den HT-SEC Messungen zu erkennen ist. Wahrscheinlich führt die Scherbelastung in den SEC-Säulen zur Degradation der sehr großen und zudem stark verzweigten Polymerketten. Die resultierenden, stark verzweigten Bruchstücke sind dann in ihrem Molekulargewicht

entsprechend verringert und es entsteht der Eindruck, dass der stark verzweigte Anteil schon bei kleineren Molekulargewichten beginnt. Als Folge des Scherabbaus wird in der HT-SEC also neben einer falschen Molekulargewichtsinformation auch eine falsche Strukturinformation detektiert, während die HT-AF4 durch die stark verringerte Scherbelastung ein realeres Bild der Molekulargewichts- und Verzweigungsverteilung liefert. Betrachtet man den Bereich kleinerer Molekulargewichte, so erkennt man ein Aufbiegen des Konformationsplots aus der HT-SEC hin zu höheren Radien-Werten. Dieser Effekt ist der späten Co-Elution von hochmolekularem bzw. verzweigtem Material zuzuordnen [45-53], welche schon im Zusammenhang mit dem Elugramm (Abb. IV.27 b)) erwähnt wurde. Da der Trägheitsradius ein z -Mittel darstellt [45] und somit empfindlicher auf das Phänomen der späten Co-Elution anspricht als das als Gewichtsmittel detektierte Molekulargewicht, ergibt sich eine Überbestimmung der Radienwerte. Das Resultat ist ein Aufbiegen des R_g - M -Zusammenhangs in der Konformationsauftragung. Durch den Aufbiegeeffekt wird die Information über die Stärke der Molekülkontraktion deutlich verfälscht, da sich kein korrekter Anstieg für den betroffenen Bereich ermitteln lässt. In der HT-AF4 ist hingegen keine derartige Verfälschung erkennbar.

Wegen der höheren detektierten Molekulargewichte liegen auch die Mittelwerte aus der HT-AF4 in Tab. IV.8 deutlich höher im Vergleich zu den Ergebnissen aus der HT-SEC. Hier ist aber eine absolute Gegenüberstellung der Mittelwerte nur bedingt sinnvoll, da ja in der HT-AF4 der niedermolekulare Anteil verloren geht und sich somit schon aus diesem Umstand erhöhte Mittelwerte ergeben. Für breiter verteilte Proben wäre es möglich, den Molekulargewichtsmittelwert nur für Messwerte oberhalb der oberen Verlustgrenze von 165 kg/mol zu berechnen. So wäre eine Verfälschung durch den molekulargewichtsselektiven Massenverlust ausgeschlossen und ein direkter Vergleich der Mittelwerte aus HT-AF4 und HT-SEC möglich. Da der ultrahochmolekulare Anteil in NIST SRM 1476 jedoch sehr gering ist und der Schwerpunkt der Verteilung mehr im niedermolekularen Bereich liegt, ist eine sinnvolle Auswertung der Molekulargewichte über der oberen Verlustgrenze für diese Probe nicht möglich. Die Einschränkung der Integrationsgrenzen auf einen derart engen Bereich der Verteilungskurve würde einen zu großen Auswertefehler nach sich ziehen.

Um den Scherabbau und die Problematik der späten Elution von großen, stark verzweigten Molekülen in der HT-SEC noch genauer einschätzen bzw. richtig quantifizieren zu können, wurden spezielle ultrahochmolekulare LDPE-Proben aus der freien radikalischen Polymerisation untersucht, welche einen extrem hohen Verzweigungsgrad sowie extrem hohe

Molekulargewichte aufweisen [48]. In Abb. IV.28 a-b) sind jeweils Elugramm und Fraktogramm von zwei ultrahochmolekularen LDPE-Proben gegenübergestellt.

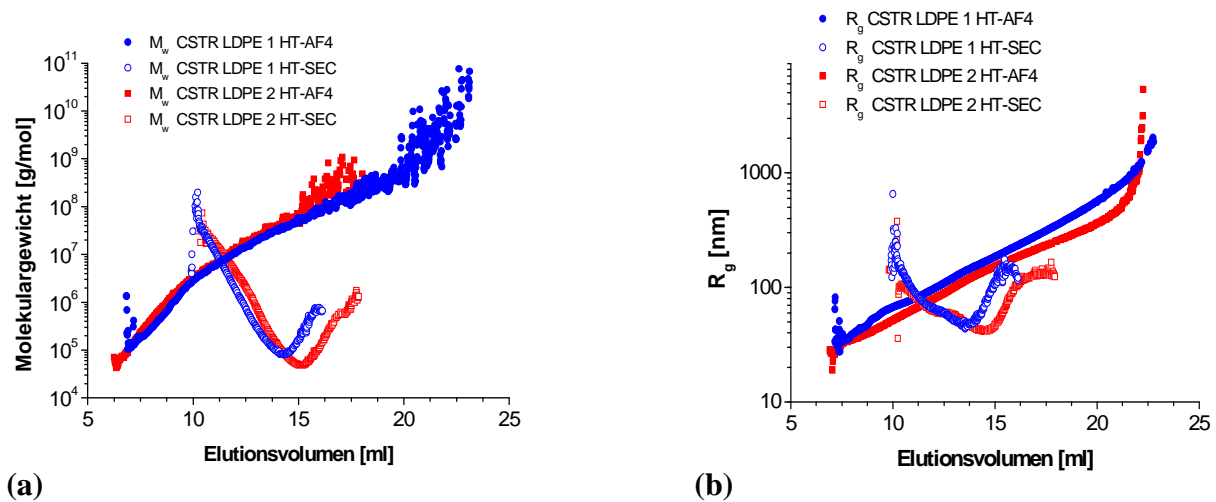


Abb. IV.28: Fraktogramm und Elugramm von CSTR LDPE 1 und 2, 2 x PL mixed B Säule, Kanal HT-1

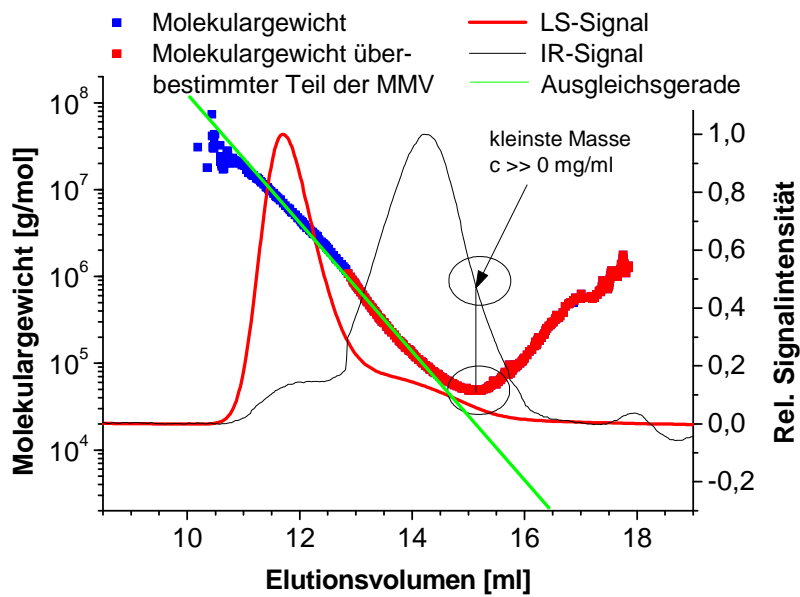
(a) Molekulargewicht berechnet aus den Lichtstreudaten

(b) Trägheitsradius berechnet aus den Lichtstreudaten

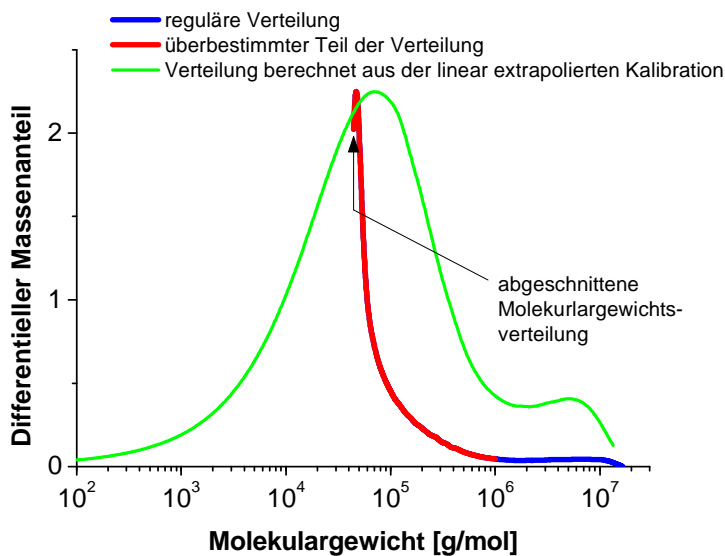
Für beide Proben erkennt man in der Abbildung deutlich die obere Grenze des verwendeten HT-SEC-Systems, welche ungefähr bei einem Trägheitsradius von 200 nm liegt. In der HT-AF4 werden für beide Proben sehr viel höhere Radien- und Molekulargewichtswerte detektiert. Die HT-SEC-Separation zeigt zudem für beide LDPE eine extreme Neigung zur abnormal späten Co-Elution von großen Molekülen [45-53]. Sowohl die Molekulargewichtskurve als auch die des Trägheitsradius erreichen extrem große Werte bei hohen Elutionsvolumina. Der Radius kommt dabei in die Größenordnung der detektierten Maximalwerte von 200 nm. Möglicherweise rufen die komplexen Verzweigungsstrukturen der LDPE-Ketten bzw. das extreme Molekulargewicht dieser Proben verstärkt das Phänomen der späten Elution hervor. Zudem erscheint die Aufbiegung der Radienkurve zusätzlich bimodal zu sein. Zwischen 11 und 14 bzw. 15 ml Elutionsvolumen ergibt sich nur eine geringe Änderung des Kurvenanstiegs, während bei größerem Elutionsvolumen die Radien bzw. Molmassen so stark zunehmen, dass sich das Vorzeichen des Kurvenanstiegs umkehrt. Die Auftrennung in der HT-AF4 zeigt hingegen eine kontinuierliche Separation nach steigendem Molekulargewicht und Radius. Neben den viel höheren Maximalwerten können durch die fehlende Co-Elution zusätzlich sogar kleinere Radienwerte detektiert werden, als es

mit der HT-SEC möglich ist. Die Co-Elution in der HT-SEC ist so stark, dass auch die Molekulargewichtskalibrationskurve von dem Aufbiegeeffekt betroffen ist. Aus diesem Grund ist eine korrekte Berechnung der differentiellen Molekulargewichtsverteilung aus den SEC-Originaldaten unmöglich. Wie in Abb. IV.29 a-b) für das CSTR LDPE 2 gezeigt wird, ergibt sich durch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Konzentrationswerten zu jeweils einem Molekulargewichtswert eine starke Überbestimmung des niedermolekularen Anteils in der differentiellen MMV, der so verfälschte Abschnitt wurde in Abb. IV.29 jeweils rot hervorgehoben. Durch das Aufbiegen der detektierten Molekulargewichtskalibrationskurve existiert für sehr stark verzweigte Polymere außerdem ein Molekulargewichtsminimum, dessen zugehörige Konzentration jedoch nicht Null ist (Abb. IV.29 a), Kreis). Somit ergibt sich in der differentiellen Verteilungskurve für diesen Wert auch eine Häufigkeit $\gg 0$. Der kleinste Molekulargewichtswert stellt immer den Startpunkt der differentiellen Verteilungskurve dar. Aufgrund der hohen Konzentration beim Minimalwert der Molmasse ist die, direkt aus den detektierten Daten berechnete, differentielle Verteilungskurve an ihrem Ausgangspunkt abgeschnitten (Abb. IV.29 b), Pfeil).

Die Grundlage einer Molekulargewichtsverteilung ist die Trennung der einzelnen Makromoleküle in sehr viele, nahezu monodisperse Gewichtsfraktionen, welche dann jeweils einem Detektionspunkt entsprechen. Wenn jedoch eine späte Co-Elution von sehr großen Makromolekülen zusammen mit regulär eluierenden kleinen Teilchen auftritt, werden die Fraktionen polydispers. Die Grundlage für eine korrekte Interpretation der Verteilungskurve ist somit nicht mehr gegeben, da es keine gleichmäßige Auftrennung mehr gibt. Um aus den gemessenen Lichtstreudaten trotzdem eine Molekulargewichtsverteilung für den Vergleich mit den Messergebnissen aus der HT-AF4 zu erhalten, wurde der lineare Teil der Molekulargewichtskalibrationskurve aus der HT-SEC gemittelt. Die so erhaltene Ausgleichsgerade wurde anschließend linear in Richtung kleiner Molekulargewichte extrapoliert. Die Prozedur mit der resultierenden Verteilungskurve ist in Abb. IV.29 a-b) als jeweils grüne Kurve dargestellt. Da die spät eluierenden Anteile der Probe bei der linearen Extrapolation negiert werden, entspricht die erhaltene Verteilungskurve nicht mehr dem wahren Ergebnis aus den Lichtstreudaten, sondern hat eher den Charakter einer Auswertung mittels substanzspezifischer Kalibrationskurve. Es ist jedoch die einzige Möglichkeit, um überhaupt eine interpretierbare MMV aus der SEC-Separation von derart verzweigten Proben zu erhalten.



(a)



(b)

Abb. IV.29: Problematik der falschen Berechnung der differentiellen Molekulargewichtsverteilung bei später Co-Elution von großen Makromolekülen, Probe CSTR LDPE 2

- (a) Elugramm aus der HT-SEC, 2 x PL mixed B, Molekulargewicht berechnet aus den Lichtstreudaten, Darstellung der Extrapolation des linearen Kurventeils
- (b) verfälschte Molekulargewichtsverteilung direkt berechnet aus dem Elugramm und Ergebnis der linearen Extrapolation

In Abb. IV.30 ist die Molekulargewichtsverteilung und die Konformationsdarstellung aus der HT-AF4 und HT-SEC für die Proben CSTR LDPE 1 und 2 dargestellt.

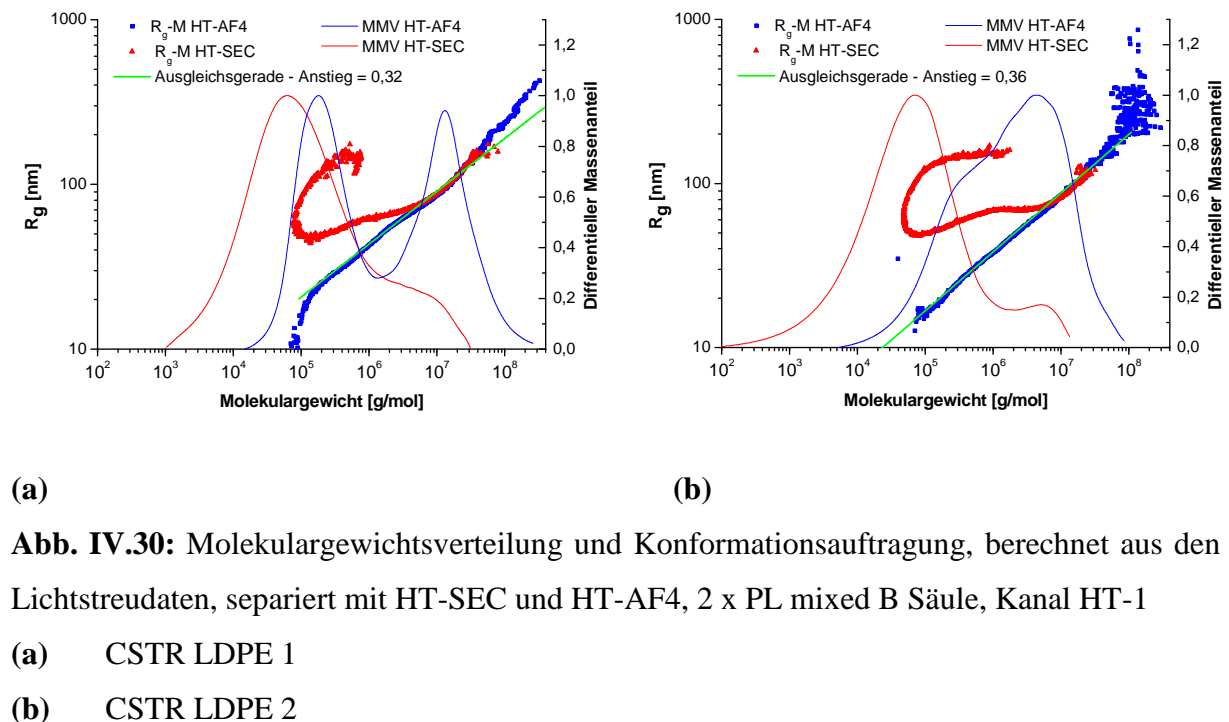


Abb. IV.30: Molekulargewichtsverteilung und Konformationsauftragung, berechnet aus den Lichtstreuendaten, separiert mit HT-SEC und HT-AF4, 2 x PL mixed B Säule, Kanal HT-1

Vergleicht man die beiden Molekulargewichtsverteilungen miteinander, so fällt auf, dass in der HT-AF4 auch Molekulargewichte deutlich über 10^7 g/mol mit einer signifikanten Häufigkeit detektiert werden. In der HT-SEC sind diese Fraktionen nicht bzw. nur als sehr geringer Anteil erkennbar. Die HT-AF4 liefert zudem für CSTR LDPE 1 (Abb. IV.30 a)) eine ausgeprägt bimodale Verteilungskurve. Molekulargewichte bis zu $3 \cdot 10^8$ g/mol sind erkennbar. Der ultrahochmolekulare und der niedermolekulare Anteil sind nahezu gleich stark ausgeprägt. Die Verteilung aus der HT-SEC-Separation, welche durch lineare Regression des linearen Teils der Kalibrationskurve bestimmt wurde, zeigt nur eine gering ausgeprägte, hochmolekulare Schulter, welche sich bis zu Molekulargewichten von $3 \cdot 10^7$ g/mol erstreckt. Die Probe CSTR LDPE 2 (Abb. IV.30 b)) zeigt nach der HT-AF4-Separation ebenfalls eine bimodale Molekulargewichtsverteilungskurve. Der ultrahochmolekulare Anteil liegt in seinen Massen etwa eine Zehnerpotenz tiefer als bei CSTR LDPE 1 und ist wahrscheinlich mit dem niedermolekularen Probenteil überlagert. Die Molekulargewichte erreichen Werte von ca. $9 \cdot 10^7$ g/mol. Die Bimodalität ist durch die vermutliche Überlagerung weniger stark ausgeprägt und zeigt sich bei dieser Probe in Form einer niedermolekularen Schulter, da der hochmolekulare Teil einen größeren Anteil an der Gesamtprobe hat. In der HT-SEC ist, ähnlich wie bei CSTR LDPE 1, der hochmolekulare Bereich nur als schwach ausgeprägte

Schulter bis ca. 10^7 g/mol sichtbar. Bei beiden LDPE wird beim Vergleich zwischen HT-AF4 und HT-SEC der Molekulargewichtsverlust durch die AF4-Membran deutlich. Unterhalb eines Molekulargewichts von 100 kg/mol kann nach der HT-AF4-Trennung kaum noch Polymer detektiert werden, während nach der HT-SEC-Trennung niedermolekulares Material bis ca. 1 kg/mol gefunden wurde. Ein allgemeiner Vergleich der Verteilungskurven aus HT-SEC und HT-AF4 sowie der jeweils berechneten Molekulargewichts- und Radienmittelwerte in Tabelle IV.8 zeigen eindeutig, dass CSTR LDPE 1 deutlich höhermolekular als CSTR LDPE 2 ist.

Probe	Trennmethode	M_w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
PE NIST SRM 1476	HT-AF4	393	59	1,84
	HT-SEC	115	37	4,25
PE CSTR LDPE 1	HT-AF4	12830	236	31,66
		18090 ^{**}	236 ^{**}	11,49 ^{**}
	HT-SEC	1769	82	6,49
		1579 [*]	82 [*]	9,77 [*]
PE CSTR LDPE 2	HT-AF4	4664 ^{**}	82 ^{**}	4,67 ^{**}
		6246	117	12,78
	HT-SEC	7956 ^{**}	126 ^{**}	5,58 ^{**}
		663	64	15,77
		603 [*]	64 [*]	6,51 [*]
		3092 ^{**}	64 ^{**}	4,13 ^{**}

* Werte für Extrapolation des linearen Teils der Molekulargewichtskalibrationskurve

** Werte für Molekulargewicht > 300 kg/mol (= untere Auswertegrenze)

Tab. IV.8: Kennwerte zur differentiellen Molekulargewichtsverteilung von PE NIST SRM 1476 sowie CSTR LDPE 1 und 2 aus der HT-AF4- und HT-SEC-MALLS Analyse

Aufgrund des Verlustes der niedermolekularen Fraktion in der HT-AF4 kann kein absoluter Vergleich der Mittelwerte in Tabelle IV.8 erfolgen. Aus diesem Grund sind zusätzlich auch die Massefraktionen ab einem Molekulargewicht von 300 kg/mol durch entsprechendes Setzen der Auswertegrenzen verglichen worden. In diesem höhermolekularen Bereich der Verteilung findet kein massenselektiver Verlust von Molekülen mehr statt. Durch die enorme

Verteilungsbreite und den stark ausgeprägten hochmolekularen Anteil der Proben ist dieses Vorgehen, im Gegensatz zu NIST SRM 1476, kaum fehlerbehaftet. Die so verlustbereinigten Mittelwerte aus der HT-AF4 liegen ebenfalls deutlich über denen aus der HT-SEC. Damit ist bewiesen, dass die HT-AF4 für beide Proben tatsächlich auch deutlich höhere mittlere Molekulargewichte liefert. Der Verlust der niedermolekularen Anteile beeinflusst den HT-AF4-Gesamtmittelwert beider LDPE-Proben demnach nur wenig.

Trotz der verfälschten niedermolekularen Flanke, konnten mittels Feldflussfraktionierung für beide LDPE-Proben sehr viel mehr Informationen über den hochmolekularen Anteil gewonnen werden, als mit der herkömmlichen HT-SEC erfassbar sind. In den SEC-Messungen unterscheiden sich beide LDPE nur durch eine leicht unterschiedlich ausgeprägte hochmolekulare Schulter sowie verschiedene Massenmittelwerte. Erst mit Hilfe der AF4 konnte die extreme Bimodalität der Verteilungskurven, sowie ein sehr stark ausgeprägter ultrahochmolekularer Probenanteil sichtbar gemacht werden. Die wahrscheinlichste Ursache für die gering ausgebildeten ultrahochmolekularen Anteile nach der HT-SEC-Trennung ist die Scherdegradation im SEC-System [30]. Die starke Verringerung der Bimodalität bezüglich des ultrahochmolekularen Maximums der Verteilungskurve aus der HT-SEC beweist nicht nur das Vorhandensein eines umfangreichen Scherabbaus sondern auch die starke Selektivität des Abbaus für sehr hohe Molekulargewichte. Das wird auch bei den mittleren Molekulargewichten für den Probenanteil über 300 kg/mol in Tabelle IV.8 deutlich. Probe CSTR LDPE 1 besitzt ein wesentlich höheres Molekulargewicht als CSTR LDPE 2. Es ergeben sich somit für CSTR LDPE 1 deutlich größere Unterschiede zwischen dem Ergebnis aus HT-SEC und HT-AF4, als für die Probe CSTR LDPE 2 – ein weiterer Umstand, der vermutlich wieder der starken Selektivität des Scherabbaus für große Kettenlängen geschuldet ist.

Bei der in Abb. IV.30 dargestellten Molekulargewichtsverteilung aus der HT-SEC wurde der spät eluierende Anteil mit Hilfe einer linearen Ausgleichsgerade korrigiert. Es besteht demnach auch die Möglichkeit, dass sich ein Teil des hochmolekularen Probenanteils in der spät eluierenden Fraktion verbirgt und somit nicht berücksichtigt werden konnte. Da für die Mittelwertbildung keine Trennung notwendig ist, kann der in der spät eluierenden Fraktion gebundene Massenanteil durch Vergleich der HT-SEC-Mittelwerte für die lineare Ausgleichsrechnung und für die Kompletprobe in Tabelle IV.8 abgeschätzt werden. Der geringe Unterschied zwischen beiden Werten deutet darauf hin, dass nur eine sehr kleine Menge an Polymermaterial verstärkt zurückgehalten wird. Die Molekulargewichtsmittelwerte der SEC-Analyse erreichen jedoch bei keiner der durchgeführten Auswertemethoden die

Dimensionen, welche in der HT-AF4-Trennung ermittelt wurden. Alle durchgeführten Untersuchungen deuten somit auf den Scherabbau als Hauptursache für die zu kleinen Werte in der HT-SEC-Analyse hin.

Der Vergleich der R_g -M-Beziehungen in Abb. IV.30 hat bei der HT-SEC-Trennung für beide LDPE-Proben ein deutliches Aufbiegen hin zu höheren Radien ergeben. Hervorgerufen wird der Effekt durch die unterschiedliche Empfindlichkeit der gemessenen Molekulargewichte und Trägheitsradien auf geringe Mengen an hochmolekularem Material (siehe auch Erklärung zu Probe NIST SRM 1476). Die Konformationsauftragung aus der HT-AF4 zeigt hingegen keinerlei Aufbiegeeffekt für beide Proben. Der Zusammenhang zwischen Radius und Masse verläuft stetig. Für den überwiegenden Teil der Probe lässt sich ein Anstieg von 0,32 (CSTR LDPE 1) bzw. 0,36 (CSTR LDPE 2) ermitteln. Diese Werte zeugen von einer extremen Molekülkontraktion. Die Polymerknäule bilden nahezu kompakte Kugeln im Lösungsmittel aus [230-231]. Es handelt sich also bei den LDPE-Proben um durchgehend stark verzweigte Polymere. Für den niedermolekularen Bereich der Probe CSTR LDPE 1 zeigt sich eine leichte Verteilung der R_g -M-Kurve, wahrscheinlich sind in dieser Fraktion etwas weniger Verzweigungen enthalten, da die Verzweigungswahrscheinlichkeit für kleine Ketten auch entsprechend geringer wird. Die Bimodalität des Molekulargewichts setzt sich demnach in Form einer unterschiedlichen Kettenstruktur fort. Neben zahlreichen Informationen über die Molekulargewichtsverteilung, ermöglicht die HT-AF4 auch eine vollständige Analyse der Kettenstruktur und stellt derzeit die einzige Technologie dar, mit welcher derartige Problemproben nahezu komplett analysiert werden können.

2.3 Untersuchung der späten Elution von hohen Molekulargewichten in der HT-SEC

Um das Phänomen der späten Elution von großen Makromolekülen in der HT-SEC näher zu untersuchen, wurden verschiedene Einflussparameter während der SEC-Messung variiert. Für die Probe CSTR LDPE 2, welche eine starke Neigung zur späten Elution aufweist, wurde zuerst der Einfluss der Probenkonzentration auf das Elutionsverhalten untersucht. In Abb. IV.31 ist der Konformationsplot für unterschiedliche Konzentrationen dieser Probe dargestellt.

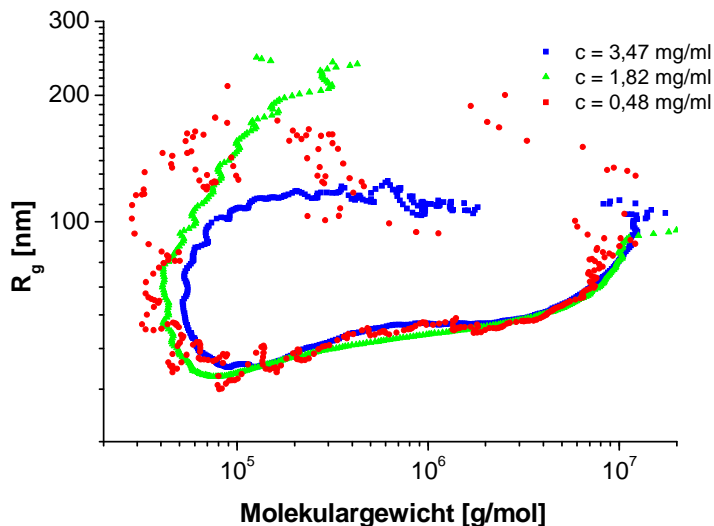
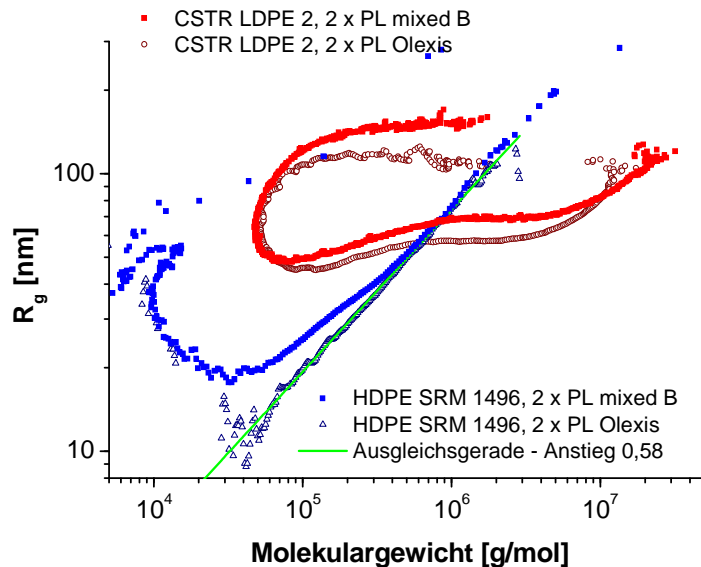


Abb. IV.31: Konformationsauftragung für CSTR LDPE 2, berechnet aus den Lichtstreuendaten, HT-SEC-Separation, Konzentrationsvariation, 2 x PL mixed B Säule

In der Abbildung ist eine leichte Verringerung der späten Elution für niedrige Konzentrationen erkennbar. Dieser Effekt ist jedoch sehr schwach. An der starken Streuung des Signals für $c = 0,48 \text{ mg/ml}$ zeigt sich das schlechter werdende Signal-Rausch-Verhältnis. Somit kann die Konzentration nicht beliebig abgesenkt werden, da sonst der Informationsverlust durch das starke Signalrauschen zu groß wird. Es scheint also eine geringe Konzentrationsabhängigkeit zu existieren, welche jedoch zu schwach ist, um für eine signifikante Verbesserung der späten Elution genutzt werden zu können.

Neben der Abhängigkeit von bestimmten Probenparametern, hat vermutlich auch die SEC-Säule selbst einen Einfluss auf die verstärkte Retention sehr großer Moleküle. Aus diesem Grund wurde das als weitgehend linear bekannte HDPE-Referenzmaterial NIST SRM 1496 sowie die schon getestete, stark verzweigte Probe CSTR LDPE 2 anschließend unter Verwendung verschiedener Säulensätze separiert. Das Ergebnis ist in Abb. IV.32 dargestellt.



IV.32: Konformationsauftragung für HDPE NIST SRM 1496 und CSTR LDPE 2, berechnet aus den Lichtstreuendaten, Separation mit verschiedenen HT-SEC-Säulensätzen

Die durchgeführten Experimente haben ergeben, dass bei Verwendung von „PL mixed B“-Säulen auch für das als weitgehend linear bekannte HDPE SRM 1496 ein Aufbiegen sichtbar wird. Bei Verwendung der „Olexis“-Säulen ist hingegen keine späte Elution bei dieser Probe beobachtbar. Auch für das LDPE scheint der unnatürliche Anstieg der Radien erst bei kleineren Molekulargewichten zu beginnen, jedoch ist hier der Unterschied im Vergleich zum HDPE wesentlich geringer. Beide Säulensätze unterscheiden sich lediglich in der Größe ihrer Füllpartikel. Bei den „mixed B“-Säulen beträgt der Partikeldurchmesser 10 μm und für die „Olexis“-Säulen 13 μm . Beide Säulenarten sind vom gleichen Hersteller, Polymer Laboratories (Church Stretton, England) und mit demselben Füllmaterial (Styrol-Divinylbenzol-Partikel) versehen. Somit führt scheinbar eine geringfügig kleinere Partikelgröße schon zu deutlichen Änderungen im Elutionsverhalten des spät eluierenden Materials.

Um zu klären, ob das beobachtete Phänomen substanzspezifisch ist, wurde der Teil der Probe CSTR LDPE 2 abfraktioniert und aufkonzentriert, welcher eine abnormal späte Elution großer Moleküle in der Molekulargewichtskalibrationskurve zeigt. Die Abtrennung des spät eluierenden Anteils erfolgte ab einem Elutionsvolumen von 14 ml. Die gesammelten Fraktionen aus 50 Durchgängen wurden bei niedriger Temperatur ausgefällt und anschließend in wenig TCB wieder aufgenommen. Die so aufbereitete Fraktion wurde dann mittels HT-

SEC und HT-AF4 analysiert. In Abb. IV.33 sind die Fraktogramme und Elugramme der Komplettprobe und der rezyklierten Fraktion abgebildet.

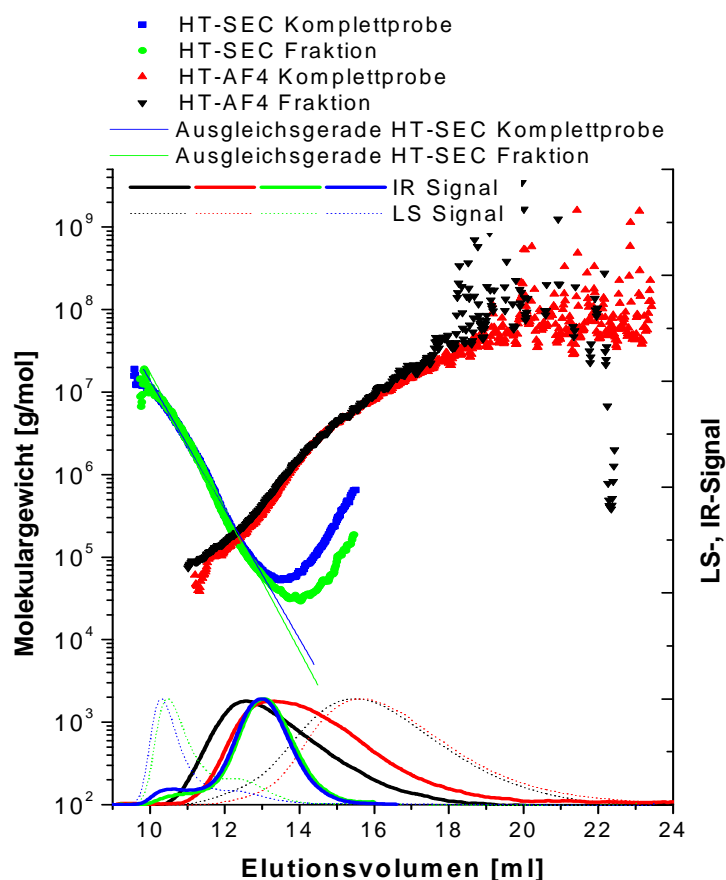


Abb. IV.33: CSTR LDPE 2 - Fraktogramm und Elugramm von der Komplettprobe sowie der rezyklierten Fraktion, Molekulargewichte berechnet aus den Lichtstreuendaten, 2 x PL Olexis-Säule, Kanal HT-1

Sowohl HT-SEC als auch HT-AF4 zeigen, dass sehr große Makromoleküle mit Molekulargewichten über 10^6 g/mol in der spät eluierenden Fraktion enthalten sind. Die störungsfreie Auftrennung in der HT-AF4 ermöglicht erstmals die korrekte Detektion der großen Makromoleküle, da keine Co-Elution stattfindet. Außerdem zeigen die Fraktogramme etwas größere Molekulargewichtswerte, da im Gegensatz zur SEC kaum Scherbelastung während der Separation auftritt. Die reinjizierte Fraktion zeigt in der HT-SEC ein ähnliches Verhalten wie die Gesamtprobe. Der Beginn der späten Elution großer Moleküle ist jedoch etwas zu höherem Elutionsvolumen hin verschoben. Obwohl nur der problematische Probenteil abfraktioniert wurde, eluiert ein Teil der großen Makromoleküle wieder entsprechend dem regulären SEC-Mechanismus. Dieser Effekt wurde auch schon für andere verzweigte Polymermaterialien berichtet [52]. Das Phänomen der starken Retention wird demnach nicht von speziellen Makromolekülen ausgelöst, vielmehr scheint immer nur ein

kleiner Teil der Probe von einem zweiten Trennmechanismus beeinflusst zu werden. Während in der HT-SEC der Fraktion die späte Elution bei größeren Elutionsvolumina einsetzt, liefert die HT-AF4 für beide Proben einen nahezu identischen Verlauf des Molekulargewichts mit dem Elutionsvolumen. Es ist keine abnormale Elution erkennbar. Die HT-AF4-Messung zeigt weiterhin, dass die maximalen Molekulargewichte der spät eluierenden Fraktion verringert sind, was wahrscheinlich dem Scherabbau in den Säulen geschuldet ist.

Da im abfraktionierten, spät eluierenden Teil der Probe CSTR LDPE 2 wahrscheinlich bevorzugt diejenigen Makromoleküle angereichert wurden, welche verstärkt dem Phänomen der abnormal späten Elution unterliegen, wurde diese Probe für detailliertere Untersuchungen verwendet. In der Literatur wird von einer Flussratenabhängigkeit der späten Elution berichtet [46, 51]. Aus diesem Grund wurde die Fraktion bei verschiedenen Flussraten mit der HT-SEC separiert. Die zugehörigen Elugramme sind in Abb. IV.34 a-b) dargestellt.

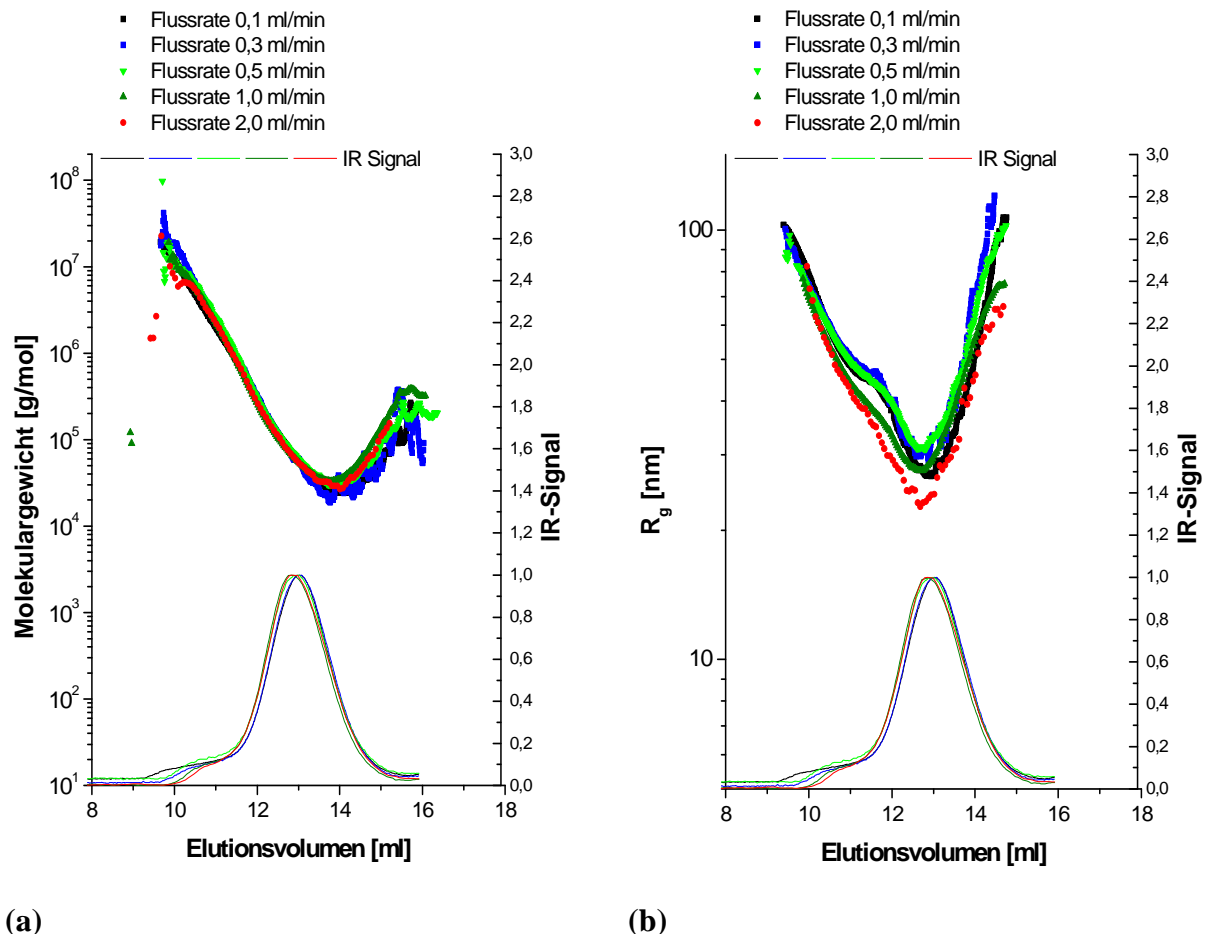


Abb. IV.34: Elugramme der abgetrennten, spät eluierenden Fraktion von CSTR LDPE 2 für verschiedene Flussraten in der HT-SEC, 2 x PL Olexis-Säule

- (a) Überlagerung des Molekulargewichts, berechnet aus den Lichtstreudaten
 (b) Überlagerung des Trägheitsradius, berechnet aus den Lichtstreudaten

Die Abbildung zeigt keinen signifikanten Einfluss der Flussrate auf den Anstieg des Molekulargewichts bei hohem Elutionsvolumen. Die maximal detektierten Molekulargewichte verringern sich jedoch mit steigender Flussrate. Ursache für diesen Effekt ist der verstärkte Scherabbau bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten [30, 38-44]. Die Abnahme des Molekulargewichts spiegelt sich auch in der Verringerung der hochmolekularen Schulter im IR-Signal wider. In Tabelle IV.9 sind die Massen- und Radienmittelwerte sowie Polydispersitäten für die verschiedenen Flussraten dargestellt. Auch hier wird die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Molmassenabbaus deutlich. Sowohl die Mittelwerte als auch die Polydispersitäten verringern sich bei schnellen Flussraten, da hochmolekulares Material zerstört wird.

Probe	Flussrate [ml/min]	M_w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
CSTR LDPE 2 Fraktion	0,1	514	71	9,9
	0,3	390	61	8,4
	0,5	348	54	5,8
	1,0	270	45	6,3
	2,0	229	41	4,0

Tab. IV.9: Kennwerte zur differentiellen Molekulargewichtsverteilung der abgetrennten Fraktion von CSTR LDPE 2 aus der HT-SEC-MALLS Analyse, Variation der Flussrate

Während die Form der Molekulargewichtskalibrationskurve kaum von der Flussrate beeinflusst wird, zeigt der Trägheitsradius eine Verringerung des Anstiegs bei hohen Elutionsvolumina. Der Kurvenverlauf der Radienfunktion weist bei genauer Betrachtung ein Abknicken bei zwei unterschiedlichen Elutionsvolumina auf. Bei ca. 11 ml erkennt man eine leichte, stufenartige Abflachung des Anstiegs der Kurve. Der Effekt verringert sich mit zunehmender Flussrate und ist bei 2 ml/min fast nicht mehr erkennbar. Eine zweite, viel stärkere Änderung des Anstiegs ergibt sich ab ca. 14 ml. Sie ist so stark, dass die Radienwerte mit dem Elutionsvolumen kontinuierlich ansteigen, statt, wie erwartet, weiter zu fallen. Auf diesen Abschnitt der Kurve hat die Veränderung der Flussrate keine signifikante Auswirkung. Da es sich bei der späten Elution wahrscheinlich um Co-Elution von großen und kleinen

Makromolekülen handelt, sind die einzelnen, in der Lichtstreuung detektierten Fraktionen nicht mehr monodispers. Der Trägheitsradius wird als z-Mittelwert viel stärker als das gewichtsmittlere Molekulargewicht von der Co-Elution großer Moleküle beeinflusst. Da der Molekulargewichtswert nicht auf die Variation der Flussrate anspricht (Abb. IV.34 a)), kann es sich nur um geringe Mengen an hochmolekularem Material handeln, welche die Veränderung der Radienkurve verursachen. Wahrscheinlich ist das geringere Aufbiegen der Radienkurve auf den verstärkten Scherabbau der großen Polymerketten bei hoher Flussrate zurückzuführen. Eventuell spielt somit die Kettenlänge bzw. die Teilchengröße bei dem Elutionsphänomen eine Rolle. Dies würde auch die Beobachtungen bei der Konzentrationsvariation in Abb. IV.31 erklären, da bei verringerter Konzentration die Viskosität der Polymerlösung und damit somit auch die Scherbelastung abnimmt.

Um den Einfluss der Kettenstruktur auf das Elutionsverhalten näher zu beleuchten, wurden die Konformationsauftragungen aus den HT-SEC und HT-AF4-Messungen der Kompletprobe CSTR LDPE 2 und der spät eluierenden Fraktion gegenübergestellt (Abb. IV.35).

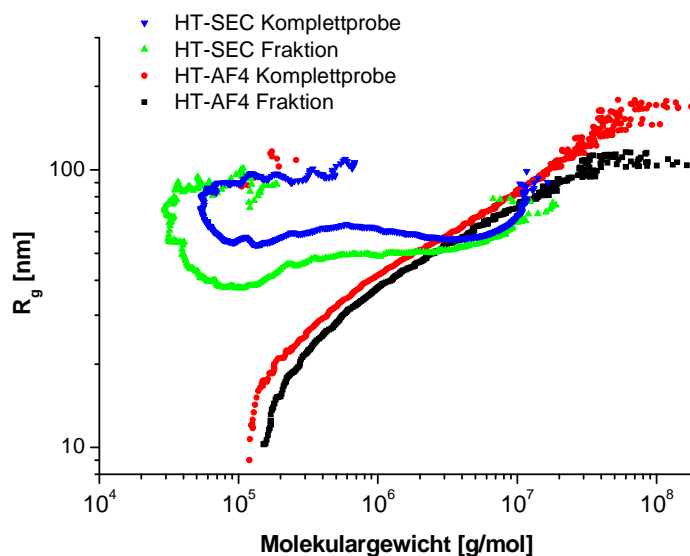


Abb. IV.35: Konformationsauftragung für CSTR LDPE 2-Kompletprobe und rezyklierte Fraktion, berechnet aus den Lichtstreudaten, separiert mit HT-SEC und HT-AF4, 2 x PL Olexis-Säule, Kanal HT-1

Die verringerte Neigung zur späten Elution bei der SEC-Trennung der rezyklierten Fraktion wird auch in der Konformationsauftragung bestätigt. Die HT-AF4 liefert hingegen sowohl für die Kompletprobe als auch für die Fraktion einen durchgehend linear verlaufenden Konformationsplot mit einem Anstieg von ca. 0,32 für die Kompletprobe und die Fraktion. Dieser Wert kann auf die hochverzweigte Kettenstruktur der LDPE-Probe zurückgeführt

werden. Scheinbar gibt es bei der rezyklierten Fraktion keine Akkumulation bestimmter Strukturen. Der überlagerte Retentionsmechanismus ist somit nicht strukturselektiv für die in der LDPE-Probe enthaltenen, unterschiedlichen Kettenarchitekturen. Um mehr Informationen über den Einfluss der Teilchengröße auf das Elutionsproblem zu erhalten, wurden die Molekulargewichtsverteilungen der einzelnen Proben verglichen. Die dazu berechneten Verteilungen der HT-AF4-Trennung von Kompletprobe und Fraktion sind in Abb. IV.36 a) dargestellt.

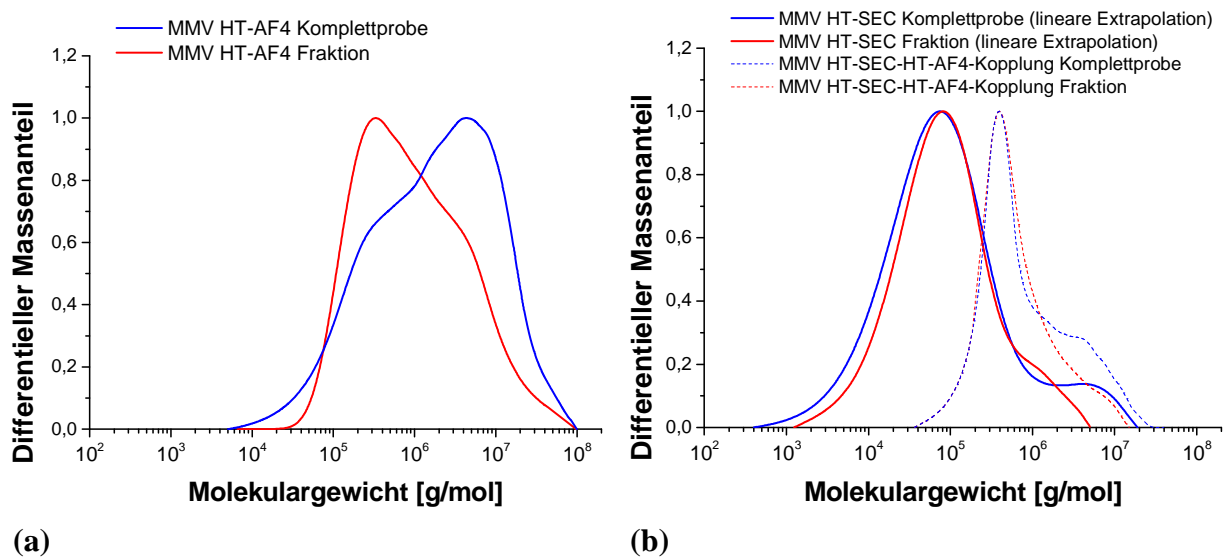


Abb. IV.36: Molekulargewichtsverteilungen der Probe CSTR LDPE 2 und der spät eluierenden Fraktion, berechnet aus den Lichtstreudaten

- (a) Kompletprobe und Fraktion separiert mit HT-AF4, Kanal HT-1
- (b) Kompletprobe und Fraktion separiert mit HT-SEC, lineare Extrapolation (Abb. IV.33) und Ergebnis der Kopplung des HT-SEC-Säulensatzes mit der HT-AF4, keine Extrapolation notwendig

Beim Vergleich der Verteilungen in Abb. IV.36 a) erkennt man für die spät eluierende Fraktion einen deutlich verringerten hochmolekularen Anteil. Dieser könnte auf den Scherabbau in den HT-SEC-Säulen zurückgeführt werden. Das unterschiedliche Ausmaß der Scherung macht eine Aussage über eine eventuelle Anreicherung hoher Molekulargewichte in der spät eluierenden Fraktion unmöglich. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten, wurde der HT-AF4-Kanal direkt mit den HT-SEC-Säulen gekoppelt. Das Prinzip der Fokussierung erlaubt eine Probeninjektion über einen langen Zeitraum hinweg, ohne dass es zu einer signifikanten Bandenverbreiterung kommt. Dieser Umstand ermöglicht es, den kompletten Probenpeak der SEC-Trennung in Echtzeit in den HT-AF4-Kanal weiterzuleiten

und erneut zu separieren. Durch die Kopplung beider Methoden ist es nun möglich, die Kompletprobe und die Fraktion bei ähnlichen Scherbedingungen zu untersuchen. Da die Vortrennung aus der SEC während der Fokussierung verloren geht und anschließend nach dem normalen AF4-Mechanismus separiert wird, gibt es keine Co-Elutionseffekte und die MMV kann problemlos bestimmt werden. In Abb. IV.36 b) sind die Molekulargewichtsverteilungen für die CSTR LDPE 2-Kompletprobe und die spät eluierende Fraktion aus der HT-SEC-AF4-Kopplung dargestellt. Zusätzlich wurden für beide Proben die Verteilungen aus der reinen HT-SEC-Analyse berechnet. Es wurde nur der regulär eluierende Anteil berücksichtigt, indem die Molekulargewichtskalibrationskurve linear in Richtung kleiner Molmassen extrapoliert wurde. Diese Verteilungen zeigen somit nicht den in der spät eluierenden Fraktion enthaltenen hochmolekularen Probenanteil, welcher jedoch in den mit der HT-SEC-AF4-Kopplung getrennten Proben enthalten ist. Allen Verteilungskurven aus der Kopplung fehlen die niedermolekularen Anteile unter 100 kg/mol, die hochmolekulare Flanke lässt sich jedoch gut vergleichen. Betrachtet man beide HT-SEC-Verteilungskurven, so zeigt die Gesamtprobe einen etwas stärker ausgeprägten hochmolekularen Anteil als die Fraktion. Die Kurven aus der HT-SEC-AF4-Kopplung zeigen tendenziell die gleichen grundlegenden Molekulargewichtsunterschiede. Diese Unterschiede können wahrscheinlich auf einen leichten Molekulargewichtsabbau durch thermo-oxidative Degradation der abgetrennten Fraktion zurückgeführt werden. Das Material musste nach der Ausfällung einen erneuten Auflöseprozess überstehen, welcher möglicherweise zu einer Verstärkung des hochmolekularen Abbaus und somit zu geringeren Molekulargewichten führte.

Trotz dieser Einschränkungen zeigt der Vergleich zwischen den extrapolierten Ergebnissen aus der HT-SEC und den Resultaten des Kopplungsexperimentes einen signifikant stärker ausgeprägten hochmolekularen Anteil nach der gekoppelten HT-SEC-AF4-Separation. Die extrapolierten SEC-Kurven repräsentieren den regulär getrennten Probenanteil ohne die spät eluierenden Moleküle. Die Verteilungen aus der Methodenkopplung enthalten hingegen auch die irregulär spät eluierenden Probenteilchen. Es sind somit bevorzugt sehr hohe Molekulargewichte in der Co-Elutionsfraktion enthalten, welche dann die Gesamtverteilung zu höheren Massen hin verschieben. Diese Resultate beweisen die auch durch alle vorangegangenen Experimente unterstützte These, dass die dem normalen SEC-Mechanismus überlagerte, starke Retention großer Moleküle sich verstärkt auf die höheren Molekulargewichte bzw. größeren Polymerketten der verzweigten Proben auswirkt.

2.4 Fazit

Für die Analyse der ultrahochmolekularen und stark verzweigten PE-Proben konnten nahezu alle Schwachstellen der HT-SEC durch die neuartige HT-AF4 überwunden werden. Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll die hohe Flexibilität der HT-AF4 und die Qualität der Größenseparation. Neben den exzellenten Analysemöglichkeiten, bleibt jedoch das Problem der zu großen Membranporen, welche einen starken Verlust des niedermolekularen Probenteils verursachen. Die Membran stellt eine deutliche Schwäche insbesondere des Hochtemperaturgerätes dar, welche die Komplettanalyse der meisten Proben bisher verhindert. Hier muss in Zukunft die Entwicklung neuer HT-Membranen weiter vorangetrieben werden. Neben dem reinen Vergleich der Trennmethode wurde auch intensiv nach Abhängigkeiten der abnormal späten Elution von hohen Molekulargewichten in der HT-SEC geforscht. Dabei erwies sich die HT-AF4 als unverzichtbares Werkzeug, welches die notwendigen Probeninformationen erst zugänglich gemacht hat. Durch gezielte Kopplung beider Methoden wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der späten Elution großer Moleküle in der SEC identifiziert. Eine exakte Aufklärung des Mechanismus der späten Elution lässt sich zukünftig vermutlich aber erst durch den Einsatz von definierten Molekülstrukturen erreichen.

3. Charakterisierung von Polypropylen

3.1 Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für lineares PP

Zum Test der universellen Anwendbarkeit der HT-AF4, wurden auch Polypropylenproben mit HT-SEC und HT-AF4 separiert. Um die korrekte Separation zu verifizieren, wurde ein als linear bekanntes PP mit beiden Methoden untersucht. In Abb. IV.37 sind der mit beiden Trenntechniken ermittelte Konformationsplot sowie die Molekulargewichtsverteilung für die lineare PP-Probe als Überlagerung dargestellt.

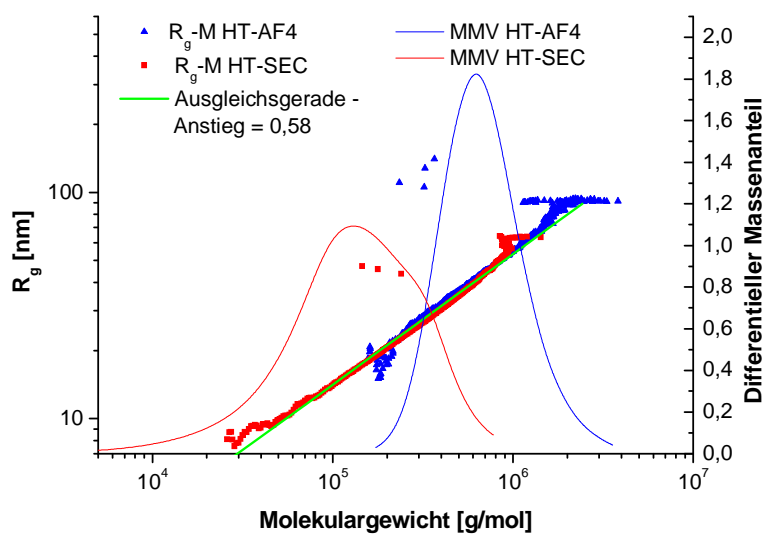


Abb. IV.37: Molekulargewichtsverteilung und Konformationsauftragung für PP lin1, berechnet aus den Lichtstreuendaten, separiert mit HT-AF4 und HT-SEC, 2xPL Olexis-Säule, Kanal HT-2

Die Abbildung zeigt, dass die Konformationsplots aus HT-AF4 und HT-SEC nahezu deckungsgleich sind. Wie auch schon bei den linearen PE-Proben, entspricht für PP der Anstieg dem Erwartungswert für ein lineares Polymer in einem guten Lösungsmittel [166]. Diese Ergebnisse bestätigen eine korrekte und zur HT-SEC äquivalente Größenseparation der linearen Referenzprobe in der HT-AF4. Der Vergleich der Molekulargewichtsverteilungskurven zeigt außerdem den auch schon bei PS bzw. PE gefundenen hohen Verlust von Makromolekülen mit niedrigen Molekulargewichten an. Die obere Trenngrenze liegt für den verwendeten Kanal bei einem Molekulargewicht von 555 kg/mol PP-Äquivalent. Für die weit in den niedermolekularen Bereich hineinreichende Molekulargewichtsverteilung ergibt sich somit eine starke Verfälschung in der HT-AF4. Das reale Verteilungsmaximum liegt offensichtlich unterhalb des Wertes für die obere Verlustgrenze der Membran. Unterhalb von

555 kg/mol werden Makromoleküle massenselektiv abgesaugt. Daher entspricht das Verteilungsmaximum nach der HT-AF4-Trennung exakt dem Wert der oberen Verlustgrenze. Der ultrahochmolekulare Anteil von PP lin1 ist, verglichen mit den Ergebnissen aus der HT-SEC, nach der HT-AF4-Trennung wesentlich stärker ausgeprägt. Auch der Vergleich der Molekulargewichtsmittelwerte (Tab. IV.10) bestätigt diesen Sachverhalt, wenngleich sich hier der zahlenmäßig größere Molekulargewichtsverlust zusätzlich erhöhend auf den Mittelwert auswirkt. Eine Auswertung oberhalb des Molekulargewichtswertes der oberen Verlustgrenze ist für diese Probe wegen des zu hohen Auswertefehlers nicht möglich (vgl. Abschnitt IV.2.1). Der Unterschied zwischen HT-SEC und HT-AF4 ist wesentlich größer, als er für lineares PE gefunden wurde. Wahrscheinlich ist hochmolekulares PP deutlich scherempfindlicher als PE und wird somit in den SEC-Säulen viel stärker abgebaut. Die HT-AF4 separiert die Probe hingegen unter nahezu scherfreien Bedingungen, wodurch hier das wahre Molekulargewicht der Probe erfassbar wird.

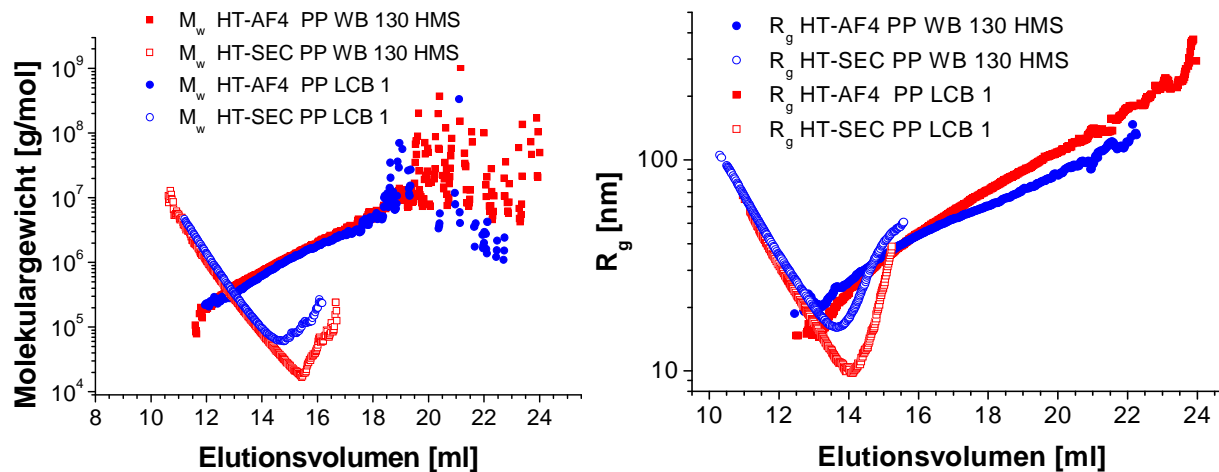
Probe	Trennmethode	M _w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
PP lin1	HT-AF4	778	57	1,34
	HT-SEC	176	26	2,07

Tab. IV.10: Kennwerte zur differentiellen Molekulargewichtsverteilung von PP lin1 aus der HT-AF4- und HT-SEC-MALLS Analyse

Der einheitliche Anstieg der R_g -M-Beziehung für beide Trennmethode deutet außerdem darauf hin, dass auch die mittels HT-AF4 separierte Probe sehr gut gelöst vorliegt, was Überbestimmungen des Molekulargewichts durch vorhandene Assoziate als Grund für die höheren Molekulargewichte in der HT-AF4 ausschließt. Wäre das Polymer schlecht gelöst, so könnte man sehr große Überstrukturen erwarten, welche in der AF4 zur Co-Elution führen würden, wie sie schon im Abschnitt IV.1.2.3 für PE beschrieben wurde. Das Resultat wäre dann ein nichtlinearer Verlauf des R_g -M-Zusammenhangs bzw. der detektierten Kalibrationskurven. Die Testmessungen zeigen somit deutlich, dass auch eine HT-AF4-Separation für lineares PP realisierbar ist. Durch die größere Scherempfindlichkeit dieses Materials ergeben sich hier sogar noch wesentlich größere Vorteile der AF4 als bei den PE-Proben.

3.2 Vergleich von HT-SEC und HT-AF4 für verzweigtes PP

Nach der Sicherstellung der korrekten Auftrennung und Detektion des linearen PP, wurden ebenfalls einige verzweigte Polypropylene mittels HT-AF4 und HT-SEC untersucht. Die zugehörigen Fraktogramme und Elugramme sind in Abb. IV.38 dargestellt.



(a)

(b)

Abb. IV.38: Fraktogramm und Elugramm von PP WB 130 HMS sowie PP LCB 1, 2 x PL mixed B Säule, Kanal HT-2

(a) Molekulargewicht berechnet aus den Lichtstreudaten

(b) Trägheitsradius berechnet aus den Lichtstreudaten

Analog zu den LDPE-Messungen zeigen sich auch für das verzweigte PP deutlich die Vorteile der HT-AF4. In Abb. IV.38 a-b) ist für die HT-SEC-Trennung beider Proben eine ausgeprägte späte Elution von großen Molekulargewichten bzw. Radien sichtbar. Die HT-AF4-Ergebnisse zeigen hingegen eine korrekte Separation ohne Co-Elutionserscheinungen. Zudem werden höhere Absolutwerte für das Molekulargewicht und den Trägheitsradius gefunden. Dies deutet auch für das verzweigte Material auf eine verstärkte Scheranfälligkeit der Polymerketten hin. Diese Ergebnisse werden ebenfalls durch den Vergleich der Konformationsauftragungen und Molekulargewichtsverteilungen deutlich. In Abb. IV.39 sind diese für die Probe PP WB 130 HMS abgebildet. Die entsprechenden Verteilungskennwerte zu den verzweigten Polypropylenen sind in Tabelle IV.11 aufgeführt.

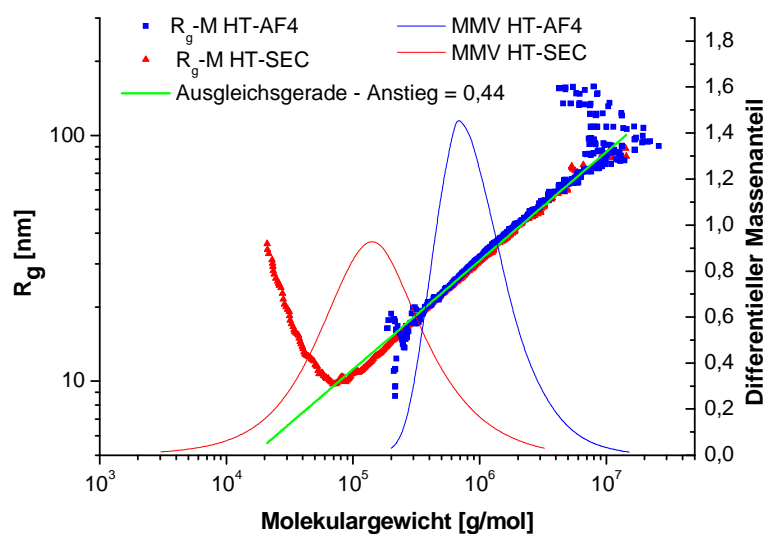


Abb. IV.39: Molekulargewichtsverteilung und Konformationsauftragung von PP WB 130 HMS, berechnet aus den Lichtstreuendaten, separiert mit HT-SEC und HT-AF4, 2 x PL mixed B Säule, Kanal HT-2

Probe	Trennmethode	M_w [kg/mol]	$\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$ [nm]	PD
PP WB 130 HMS Anstieg R_g -M = 0,44	HT-AF4	1291	49	1,75
	HT-SEC	289	35	3,17
		261*	32*	3,64*
PP LCB 1 Anstieg R_g -M = 0,47	HT-AF4	1227	51	1,57
	HT-SEC	795	50	4,21
		695*	48*	5,55*

* Werte für Extrapolation des linearen Teils der Molekulargewichtskalibrationskurve

Tab. IV.11: Kennwerte zur differentiellen Molekulargewichtsverteilung von PP WB 130 sowie PE LCB 1 aus der HT-AF4- und HT-SEC-MALLS Analyse

Auch diese Ergebnisse bestätigen einen starken Scherabbau des verzweigten PP in der HT-SEC. Die MMV aus der HT-AF4 umfasst viel größere Molekulargewichtswerte und zeigt eine deutlich verstärkte Häufigkeit der hochmolekularen Anteile. Der Anstieg der R_g -M-Beziehung liegt mit 0,44 für PP WB 130 HMS bzw. 0,47 für PP LCB 1 im Bereich für eine leicht langkettenverzweigte Probe. Der kontinuierliche Verlauf der Konformationskurve deutet auf eine gleichmäßige Verteilung der Verzweigungen über alle Molekulargewichte hin. Die

Kurven aus der HT-SEC weisen ein deutliches Aufbiegen hin zu höheren Trägheitsradien bei niedrigen Molekulargewichten auf. Dieser Effekt ist auf die auch schon beim PE gefundene abnormal späte Co-Elution von sehr großen Molekülen in der SEC zurückzuführen. Da es sich im Vergleich zum LDPE hier um wesentlich schwächer verzweigte Proben handelt, ist auch der Co-Elutionseffekt schwächer ausgeprägt. Somit wird der höhermolekulare Teil der R_g -M-Beziehung über 200 kg/mol kaum beeinflusst. Aus diesem Grund sind die Konformationskurven aus HT-AF4 und HT-SEC ab diesem Molekulargewicht nahezu deckungsgleich, was wiederum die korrekte Separation von langkettenverzweigten Polypropylenen in der AF4 beweist. Auch die Molekulargewichtsmittelwerte in Tab. IV.11 sind für die HT-AF4 deutlich erhöht. Hierbei fließt aber auch der für PP zahlenmäßig höhere Molekulargewichtsverlust eine Rolle. Es geht ein relativ hoher Anteil der stark in den niedermolekularen Bereich hinein verbreiterten PP-Proben in der HT-AF4 verloren. Das spiegelt sich auch in den zwangsläufig viel geringeren Polydispersitäten der beiden PP wider, da die Verteilungskurve in der Nähe der Membran-Verlustgrenze abgeschnitten wird.

3.3 Fazit

Die Messungen für PP haben die universelle Anwendbarkeit der HT-AF4-Methode für unterschiedlichste Polyolefine bestätigt. Neben den allgemeinen Vorteilen der AF4 gegenüber der SEC konnte auch eine höhere Schersensitivität des PP-Materials festgestellt werden, sodass hier die HT-AF4 durch ihre geringe Scherbelastung als besonders zur Analyse geeignet erscheint. Da das hydrodynamische Knäuelvolumen für PP in TCB jedoch geringer ist, wirkt sich der Molekulargewichtsverlust durch die AF4-Membran hier besonders stark aus. Hinzu kommt die Tatsache, dass PP-Material häufig nicht mit so hohen Molekulargewichten produziert wird, wie sie beispielsweise beim UHM-PE auftreten. Trotzdem ist die HT-AF4 auch besonders im Hinblick auf die Analyse von stark verzweigten PP-Proben ein wichtiges, neues Werkzeug, wobei zukünftig natürlich der Fokus auf die Entwicklung neuer HT-Membransysteme gerichtet werden sollte, um die zahlreichen methodischen Vorteile noch besser ausnutzen zu können.

V. Zusammenfassung und Ausblick

Die exakte Kenntnis der Molekulargewichtsverteilung (MMV) und der zugehörigen Kennwerte sowie Informationen über die Kettenverzweigung sind essentiell zur Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen bei Polymermaterialien. Für die Polyolefine wurden die Parameter in der Vergangenheit häufig durch die HT-SEC-Analyse gekoppelt mit Lichtstreu- oder Viskositätsdetektion ermittelt. Für die heutigen ultrahochmolekularen und teilweise stark verzweigten Polyolefin-Werkstoffe ist die Charakterisierung mit dieser Technologie jedoch sehr problematisch bzw. häufig sogar unmöglich. Scherabbau in den Trennsäulen bzw. den Ein- und Auslassfritten führt bei vielen UHM-Polymeren zu stark unterbestimmten Molekulargewichts- und Radienwerten. Durch den selektiven Abbau großer Ketten wird auch die Form der MMV verfälscht. Bei verzweigten Proben tritt das Phänomen der abnormal späten Elution großer Makromoleküle auf, welche sowohl die korrekte Bestimmung der MMV, die Mittelwertsberechnung als auch eine sinnvolle Verzweigungsanalytik unmöglich macht.

Für eine verbesserte Analyse von derart problematischen Polymeren kann die Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung verwendet werden. Bei dieser Technik wird ein leerer Kanal für die Auftrennung nach der Molekülgröße verwendet. Scherbelastungen durch schnelle Querströmungen, wie sie in Fritten und Säulenfüllungen auftreten können, sind somit nahezu ausgeschlossen. Auch eine unerwünschte Wechselwirkung mit der stationären Phase, welche z.B. die Co-Elution verschiedener Molekulargewichte verursacht, ist in der AF4 unmöglich. Als Trennkraft dient ein senkrecht zur Flussrichtung generierter Querfluss in Verbindung mit einem parabolischen Strömungsprofil, welches sich im Kanal ausbildet. Durch die Querkraft und ihre jeweils unterschiedliche Eigendiffusion ordnen sich die Probeteilchen in unterschiedlich schnellen Strömungsschichten an und werden so entsprechend ihrer Diffusionskoeffizienten bzw. der damit verbundenen Teilchengröße aufgetrennt. AF4-Geräte existieren schon sehr lange für die Analyse von großen Strukturen bei Raumtemperatur. Für die Analyse von Polyolefinen musste das Gerät den drastischeren Betriebsbedingungen entsprechend weiterentwickelt werden. Zu Beginn der Arbeiten gab es nur einen Prototyp der Anlage sowie ein Musterexemplar für die Serienproduktion, welches im Rahmen der vorliegenden Dissertation genauestens auf seine Einsatzfähigkeit getestet wurde.

Im Vorfeld wurde das HT-System unter Raumtemperaturbedingungen mit herkömmlichen Raumtemperatur-FFF-Instrumenten sowie den standardmäßigen SEC-Systemen verglichen. Es stellte sich ein Defizit bei der Porengröße und dem damit verbundenen Materialverlust

durch die verwendete neue HT-Keramikmembran im Vergleich zu herkömmlichen Cellulosemembranen heraus. Die Trennleistung jedoch war mit der bei Raumtemperaturgeräten vergleichbar und bei hohen Molekulargewichten der SEC überlegen. Eine gute Reproduzierbarkeit und sehr exakte Messergebnisse konnten mit Hilfe von Standardmaterialien nachgewiesen werden. Der Molmassenverlust, die Auswirkungen des Querflussfeldes und der Beladung des Kanals wurden eingehend untersucht. Dabei ergaben sich mehrere Verlustquellen, wobei jedoch nur die Absaugung von Molekülen durch die Membranporen verfälschend auf die spätere MMV wirkt. Der Querfluss stellte sich als sehr wirkungsvolles Instrument zur Variation der Größenseparation heraus. Die sich so ergebende Flexibilität der AF4 ist im Vergleich zu den herkömmlichen SEC-Systemen als herausragend zu bezeichnen. Es zeigten sich auch bei der AF4 Überladungsprobleme durch zu große Probenkonzentrationen, wie sie schon von der SEC her bekannt sind. Nach der Optimierung des Systems unter Raumtemperaturbedingungen wurden weitere Untersuchungen mit PE-Proben im mittleren bis hohen Molekulargewichtsbereich durchgeführt. Alle bei Raumtemperatur gefundenen positiven Effekte ließen sich auch auf die HT-Anwendung übertragen. Zusätzlich wurde der Injektions- und Fokussierungsschritt als weiterer Optimierungsparameter identifiziert. Vor dem Übergang zu ultrahochmolekularen Proben wurden verschiedene Auflösungsprozeduren getestet. Dabei stellte sich heraus, dass die HT-AF4 in Lage ist, die extrem starke thermo-oxidative Kettendegradation von ultrahochmolekularen Teilchen sichtbar zu machen. Ermöglicht wurde dies durch den deutlich verringerten Scherabbau. Das wirkliche Ausmaß dieses Prozesses konnte mit der HT-SEC in der Vergangenheit noch nie beobachtet werden, da die thermo-oxidativen Abbauvorgänge bisher durch den überlagerten Scherabbau maskiert wurden. Um den Degradationsprozess zu behindern, wurde eine optimierte Löseprozedur entwickelt. Ein kompletter Stop des Abbaus konnte nicht erreicht werden, jedoch ließen sich die Prozesse durch Stabilisierung und Inertisierung stark verlangsamen. Trotzdem stellt der thermo-oxidative Abbau eine der Hauptfehlerquellen in der Analyse von UHM-Polyolefinen dar. Neben der molekularen Analyse erwies sich die HT-AF4 auch als extrem wertvoll für die Analyse von Lösungsirregularitäten und die dabei auftretenden großen Assoziate. Erstmals konnte für eine UHM-Probe der Auflöseprozess mit der HT-AF4 verfolgt werden. Nach weitgehender Klärung aller Probleme bei der Hochtemperaturanalyse wurden mehrere UHM-PE-Proben separiert und die Ergebnisse mit der HT-SEC verglichen. Die Untersuchung linearer Referenzmaterialien zeigte eine zur SEC analoge Größenseparation. Der membranbedingte Molekulargewichtsverlust sowie die Wiederfindung sehr großer

Molekulargewichte, bedingt durch die verringerte Scherung in der HT-AF4, wurden beim Vergleich der Verteilungskurven deutlich. Ultrahochmolekulares LDPE-Material erwies sich als vermindert abbauanfällig und zeigte die größten Unterschiede. Die Resultate der HT-SEC waren stark durch späte Co-Elution großer und kleiner Moleküle verfälscht, zudem konnte durch den irregulären Verlauf der Molekulargewichtskalibrationskurve keine korrekte Verteilung berechnet werden. Die HT-AF4 zeigte keinerlei Co-Elution und ermöglichte eine exzellente Verzweigungsanalyse mit Hilfe des Anstiegs der R_g -M-Beziehung. Außerdem wurde ein stark ausgeprägter hochmolekularer Probenanteil gefunden, während die HT-SEC-Analyse durch die exzessive Scherbelastung viel zu kleine Molekulargewichte lieferte. Die MMV aus der HT-AF4 offenbarte deutliche Unterschiede zwischen den Proben, welche aus den Ergebnissen der HT-SEC nicht erkennbar waren. Das Phänomen der späten Elution großer Moleküle in der SEC wurde durch Fraktionierung des spät eluierenden hochmolekularen Anteils näher untersucht. Veränderungen der Trennparameter und Vergleichsmessungen mit der HT-AF4 sowie die Kopplung mit der HT-SEC ergaben neben der Verzweigung eine eindeutige Verstärkung des Phänomens mit steigendem Molekulargewicht der Polymerketten. Zudem konnte erstmals die späte Elution von sehr großen Molekülen durch die korrekte Separation in der HT-AF4 mit anschließender MALLS-Detektion bewiesen werden. Abschließend wurden die Versuche noch mit ultrahochmolekularen PP-Proben wiederholt. Es zeigte sich eine höhere Neigung dieses Materials zum thermo-oxidativen und Scherabbau in der HT-SEC, wodurch die HT-AF4 auch hier zukünftig ein sehr wichtiges Werkzeug sein kann. Die Experimente zeigten die gleichen Vorteile, wie auch schon bei den PE. Die erhaltenen Resultate beweisen eindrucksvoll die universelle Anwendbarkeit der HT-AF4 für verschiedenste Polyolefinmaterialien.

Eine der wichtigsten Aufgaben bei zukünftigen Entwicklungen stellt sicherlich die Verbesserung der Hochtemperaturmembranen dar. Wenn der Materialverlust durch die Poren soweit eingedämmt werden kann, wie es schon heute bei den Cellulosematerialien der Fall ist, so könnte die HT-AF4 zukünftig sogar die HT-SEC vollständig ersetzen und ihre Vorteile als nahezu scher- und wechselwirkungsfreie Separationsmethode in Verbindung mit der bisher unerreichten Flexibilität (z.B. schneller Lösungsmittelwechsel ohne Umquellen, Maßschneiden der Kalibrationskurve), voll ausspielen. In jedem Fall sollten auch die negativen Phänomene in der SEC weiter untersucht werden, um so eventuell zukünftig den Scherabbau und die abnormal späte Elution großer Moleküle vollständig zu verstehen und möglicherweise zu vermeiden. Da bei der HT-Analyse immer auch eine thermo-oxidative Degradation stattfindet, sollten diese Experimente mit bei Raumtemperatur löslichen

Polymeren, wie PS, durchgeführt werden. Zudem können so über z.B. die anionische Polymerisation auch gezielt Verzweigungsstrukturen hergestellt werden, welche einen tieferen Einblick in die Mechanismen hinter den bekannten Problemen eröffnen könnten. Abschließend steht auch noch die Frage der Detektierbarkeit und der Lösungspräparation von Polyolefinen im Raum. Vertiefende Forschungen zu neuen Lösungsmitteln und mildereren Auflösebedingungen sind hier notwendig. Sollte sich ein Lösungsmittel finden, welches bei tieferer Temperatur genutzt werden kann, so könnte der thermische Abbau wahrscheinlich weitgehend vermieden werden. Durch die milderen Bedingungen kann man dann eventuell auch auf Alternativen wie z. B. Cellulose als Membranmaterial zurückgreifen, welche bei den bisherigen Temperaturen instabil ist.

VI. Experimenteller Teil

1. Lösungsmittel und Chemikalien

- Tetrahydrofuran, BASF (Ludwigshafen, Deutschland)
- 1,2,4-Trichlorbenzol, ACROS (Geel, Belgien)
- Argon Schutzgas 5.0 (Reinheit 99,999%), Air Liquide (Düsseldorf, Deutschland)
- Polystyrolstandards, Merck (Darmstadt, Deutschland), Polymer Standards Service (Mainz, Deutschland), Polymer Laboratories, (Church Stretton, Großbritannien)

Alle Lösungsmittel wurden in der Qualitätsstufe „zur Synthese“ eingesetzt und durch Vakuumdestillation aufgereinigt. Das THF wurde zusätzlich über Kalziumhydrid getrocknet und mit Argon 5.0 inertisiert. Die Lösungsmittel wurden mit 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) (Merck, Hohenbrunn) stabilisiert. Für die Eluenten wurde eine Konzentration von 0,2 mg/ml BHT gewählt. Die Polystyrolproben wurden für 4 Stunden bei 25°C im, auch als Eluenten verwendeten, stabilisierten THF gelöst. Die Konzentrationen wurden (soweit nicht anders vermerkt) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht zwischen 1 und 3 mg/ml gewählt.

Die untersuchten technischen PE-Proben mit wenig oder ohne Kettenverzweigung stammen aus der Ziegler-Natta-Katalyse. Die LDPE-Proben wurden durch freie radikalische Polymerisation im Hochdruckverfahren hergestellt. Alle Polypropylene wurden mittels Ziegler-Natta-Katalyse polymerisiert. Für die Polyolefinproben betrug die Lösezeit 4 Stunden bei einer Temperatur von 160°C. Die Probenfläschchen wurden mit Hilfe eines PTFE-Silikon-Septums hermetisch verschlossen und mehrmals vorsichtig gedreht, um dem Aufschwimmen des Polyolefinmaterials im TCB entgegen zu wirken. Für die Proben ohne ausgeprägte Molekulargewichtsanteile über 1000 kg/mol wurde das mit 0,2 mg/ml BHT stabilisierte TCB zum Auflösen verwendet. Die ultrahochmolekularen Proben wurden mit 1 mg/ml BHT stabilisiert und durch Begasung des Eluenten sowie des Lösungsmittels mit Argon 5.0 zusätzlich inertisiert. Die Probenkonzentrationen waren 1-2 mg/ml.

2. Messtechnik

Alle Experimente wurden auf der HT-AF2000-Anlage der Firma Postnova Analytics (Landsberg/Lech, Deutschland) durchgeführt. Diese Anlage bestand aus einer Kopplung von HT-SEC und HT-AF4. Die beiden Separationssysteme sind durch elektronisch regelbare HT-6-Wege-Ventile der Firma Valco Instruments (Waterbury, USA) entsprechend dem Schema in Abb. VI.1 miteinander verbunden.

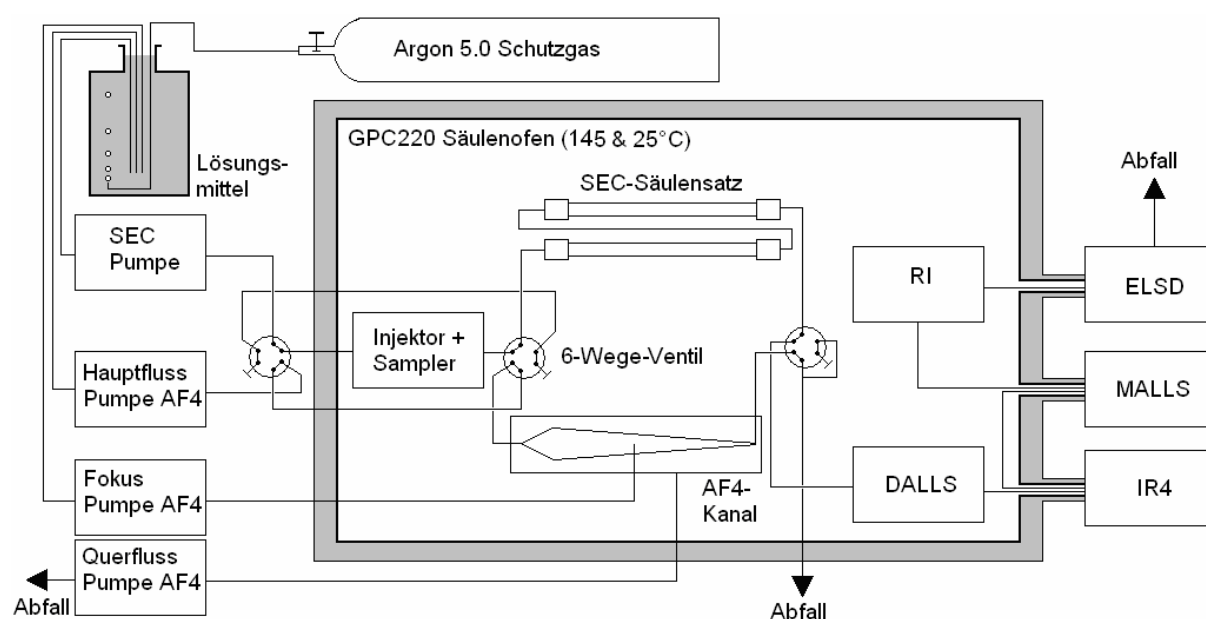


Abb.VI.1: Schematische Darstellung des HT-AF4-SEC-Systems

Durch entsprechende Schaltung der Ventile konnte zwischen AF4- und SEC-Analyse gewechselt werden. Beide Systeme wurden in einem Hochtemperaturchromatographen PL GPC220 der Firma Polymer Laboratories (Church Stretton, Großbritannien) installiert. Das System bestand aus einem Säulenofen, einem heizbaren automatischen Probenwechsler und -injektor sowie einem integrierten RI-Detektor im Säulenofen (Abb. VI.1). Eine Kolbenpumpe der Firma Agilent (Santa Clara, USA) lieferte den Lösungsmittelstrom für das SEC-System. Fokus- und Hauptstrom des AF4-Systems wurden durch zwei Kolbenpumpen und der Querfluss durch eine Spritzenpumpe der Firma Postnova Analytics generiert. Diese Pumpen wurden über ein spezielles Fluss-Steuerungssystem der Firma Postnova Analytics und ein externes 6-Wegeventil der Firma Valco Instruments koordiniert. Die beiden Separationssysteme waren mit mehreren Detektoren verbunden. Die Detektorenreihenfolge ist in Abb. VI.1 angegeben. Der DALLS PD2040 der Firma Precision Detectors (Bellingham,

USA) sowie der RI-Detektor der Firma Polymer Laboratories waren fest im Säulenofen installiert, während der Infrarotdetektor IR4 der Firma PolymerChar (Valencia, Spanien), der MALLS Dawn Heleos2 der Firma Wyatt Technologies (Santa Barbara, USA) und der ELSD PL-ELS 1000 der Firma Polymer Laboratories über Heizkapillaren mit dem im Ofen befindlichen Trennsystem verbunden wurden. Die Steuerung des Systems sowie die Datenaufzeichnung und Auswertung erfolgten mit Hilfe der folgenden Software: Nova FFF 1.1.0.20 von Postnova Analytics, Astra 5.3.4.14 von Wyatt Technologies und PL GPC-Control 2.5 von Polymer Laboratories.

Die Temperaturen des Säulenofens und Injektionssystems sowie die der beheizten Kapillaren und Detektorzellen betrugen 145°C für alle Polyolefintrennungen. Für die Messungen in THF wurde das komplette System auf 25° temperiert. Der DALLS-Detektor war mit einem 30 mW Laser ausgestattet, welcher bei einer Wellenlänge von $\lambda = 682$ nm arbeitet. Das Streulicht wurde in diesem Detektor bei Winkeln von 15° und 90° erfasst. Der MALLS verfügte über einen 120 mW Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 658$ nm. Hier wurde das Streulicht bei 17 verschiedenen Winkeln detektiert. Für die Lichtstreuenauswertung und die Detektion mittels RI wurden folgende Brechungsindexinkremente gewählt: PS in THF, 25°C, $\frac{\partial n}{\partial c} = 0,184$ [232],

PE in TCB, 145°C, $\frac{\partial n}{\partial c} = -0,091$ [32] und PP in TCB, 145°C, $\frac{\partial n}{\partial c} = -0,097$ [233]. Für Proben

mit Molekulargewichten unter 1000 kg/mol wurde der Zimm-Auswertealgorithmus bei der Lichtstreberechnung verwendet. Bei Anwesenheit von Molekulargewichtsfractionen über 1000 kg/mol wurde der Random-Coil-Algorithmus genutzt, um die nichtlineare Winkelabhängigkeit besser zu beschreiben. Der ELSD wurde nur für die HT-Messungen verwendet, es wurde dabei eine Verneblungstemperatur von 160°C und eine Verdampfungstemperatur von 270°C bei 1,5 l/min Pressluftzufuhr eingesetzt.

Beide Trennsysteme wurden bei einer Detektorflussrate von 0,5 ml/min betrieben. Das Injektionsvolumen betrug 200 µl, sofern es nicht anders vermerkt wurde. Für die AF4-Messungen wurde eine Cellulosemembran mit einem angegebenen Massenausschluss von 0,3 kg/mol PS in THF (Postnova Analytics) und mehrere Keramikmembranen mit einem Cut-Off von 50 kg/mol PS in THF (Postnova Analytics) verwendet. Die Abmaße des AF4-Kanals sind 60 x 335 mm (außen) und 20 x 278 mm (Spacer, innen). Für alle Separationen wurde ein Mylar-Spacer mit einer Höhe von 350 µm verwendet. Die SEC-Messungen wurden mit Hilfe von Mischbett HT-SEC-Säulen der Firma Polymer Laboratories realisiert. Diese Säulen sind mit vernetzten Styrol-Divinylbenzol-Partikeln gefüllt. Die Abmaße waren dabei jeweils 7,5 x

360 mm. In den Partikeln befanden sich Poren mit verschiedenen Durchmessern (Mischbett), um über einen möglichst breiten Molekulargewichtsbereich hinweg separieren zu können. Die Porengröße wird dabei als Länge eines gestreckten PS-Moleküls angegeben, welches in Knäuelform gerade noch die Pore penetrieren kann. Die Porengröße lag zwischen 50 und 10^6 Å. Es wurden zwei verschiedene Säulenmodelle eingesetzt, welche sich ausschließlich in den Partikelgrößen leicht unterschieden: 2 x PL mixed B mit einem Partikeldurchmesser von 10 µm und 2 x PL Olexis mit einem Partikeldurchmesser von 13 µm.

VII. Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
α	Mark-Houwink-Exponent
B	Exponent der Trägheitsradius-Molekulargewichts-Beziehung
$\frac{\partial n}{\partial c}$	Brechungsindexinkrement
f	Reibungskoeffizient
ℓ	Abstand zwischen Akkumulationswand und Gravitationszentrum der Analytenzone
ϑ	Streuwinkel
η	Viskosität des Lösungsmittels
$[\eta]$	Grenzviskosität
λ	Wellenlänge
λ_R	Retentionsparameter
A	Virialkoeffizient
AF4	Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung
AT	ambient temperature
BHT	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol
c	Konzentration
c^*	Überlappungskonzentration
CSTR	continuous stirred tank reactor
D	Diffusionskoeffizient
DALLS	dual angle laser light scattering
d_H	hydrodynamischer Radius
ELSD	evaporative light scattering detector
F	Feldkraft
FFF	Feldflussfraktionierung
g	Kontraktionsfaktor
h	End-zu-End-Abstand
$\langle h^2 \rangle$	mittleres Fadenabstandsquadrat
HDPE	high density polyethylene
HF-F4	Hohlfaser-Fluss-Feldflussfraktionierung

HT-	Hochtemperatur-
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichtes
ICI	Imperial Chemical Industries
IR	Infrarot
$I(\vartheta)$	Streuintensität pro Volumeneinheit bei Beobachtungswinkel ϑ
k	Boltzmann-Konstante
K	optische Konstante
K_η	Mark-Houwink-Faktor
K_{LS}	Proportionalitätsfaktor zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht
K_{SEC}	Verteilungskoeffizient der Größenausschlusschromatographie
LALLS	low angle laser light scattering
LDPE	low density polyethylene
LIN	linear
LKV	langkettenverzweigt
LLDPE	linear low density polyethylene
M	Molekulargewicht
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_p	Molekulargewicht am Peakmaximum
M_w	massenmittleres Molekulargewicht
MALLS	multi angle laser light scattering
m_i	Massenpunkt eines Moleküls
MMV	Molmassenverteilung
M_η	viskositätsmittleres Molekulargewicht
n	Brechungsindex der Analytlösung
n_0	Brechungsindex des reinen Lösungsmittels
Δn	Brechungsindexdifferenz
N_A	Avogadro-Konstante
NIST	National Institute of Standards and Technology
$P(\vartheta)$	Formfaktor
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PO	Polyolefin
PP	Polypropylen

PS	Polystyrol
q	Streuvektor
R	Retentionsverhältnis
R_g	Trägheitsradius
$\langle R_g^2 \rangle_z$	z-mittleres Trägheitsradienquadrat
RI	Brechungsindex (refractive index)
R_ϑ	Rayleigh-Verhältnis
r_i	Abstand der Massepunkte m_i vom Massenschwerpunkt eines Moleküls
SEC	size exclusion chromatography
SF4	Symmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung
SPLITT	split flow thin cell fractionation
SRM	Standard reference material
T	Temperatur
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
THF	Tetrahydrofuran
TIP	total input flow
t_r	Retentionszeit
t_T	Totzeit
UHM	ultrahochmolekular
V	Strömungsgeschwindigkeit
V_0	Zwischenkornvolumen
V_D	vom Detektor erfasstes Streuvolumen
\dot{V}_D	Detektorfluss
V_e	Rückhaltevolumen
V_E	Elutionsvolumen
\dot{V}_F	Fokussierungsstrom
\dot{V}_H	Hauptstrom
V_i	Poreninnenvolumen
V_m	Volumen der Gelmatrix
\dot{V}_Q	Querfluss
V_t	totales Säulenvolumen

V_T	Totvolumen
ΔV	Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit
ΔV_E	Unterschied im Elutionsvolumen
W	Kanalhöhe
z_{Fok}	Fokussierungspunkt

VIII. Literatur

- [1] M. Thielen, K. Hartwig, P. Gust: „Blasformen von Kunststoff Hohlkörpern“, Carl Hanser Verlag, München-Wien, **2006**.
- [2] U. Romano, F. Garbassi, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72 (7), 1383.
- [3] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, **1986**, Vol. 6.
- [4] Broschüre: „Ultrahochmolekulares Polyethylen“ **2006**, <http://www.ticona.com>.
- [5] Broschüre: „GUR-der unbeugsame Kunststoff“ **2003**, <http://www.celanese.com>.
- [6] A. Keller, M. Hikosaka, A. Toda, S. Rastogi, P. J. Barham, G. J. Gooldbeck-Wood, *Mater. Sci.* **1994**, 29, 2579.
- [7] P. S. M. Barbour, M. H. Stone, J. Fisher, *J. Biomaterials* **1999**, 20, 2101.
- [8] <http://www.testudo-ag.ch>.
- [9] http://www.prothesensprechstunde.de/pageID_4806580.html.
- [10] http://www.corin.co.uk/s_productstotalhips.html.
- [11] <http://biomed.brown.edu>.
- [12] R. W. Cahn, P. Hassen, E. J. Kramer: „Materials Science and Technology: Processing of Polymers“, VCH, Weinheim, **1997**.
- [13] H. Jenkins, A. Keller, *Macromol. Sci. Phys. B* **1975**, 11, 301.
- [14] A. Zwijnenburg, A. J. Pennings, *Colloid Polym. Sci.* **1976**, 254, 868.
- [15] H. A. Scheetz, R. C. Gilles, United States Patent 4281070, **1981**.
- [16] A. D. Gotsis, B. L. F. Zeevenhoven, A. H. Hogt, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44 (5), 973.
- [17] P. B. Webb, P. C. Marr, A. J. Parsons, H. S. Gidda, S. M. Howdle, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72 (7), 1347.
- [18] S. L. Ruan, P. Gao, X. G. Yang, T. X. Yu, *Polymer* **2003**, 44, 5643.
- [19] E. G. Howard, United States Patent 5352732, **1994**.
- [20] S. Trinkle, C. Friedrich, *Rheol. Acta* **2001**, 40, 322.
- [21] S. Trinkle, P. Walter, C. Friedrich, *Rheol. Acta* **2002**, 41, 103.
- [22] C. Piel, F. J. Stadler, J. Kaschta, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 207.
- [23] „Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Ethylene Polymers“, ASTM D 1601, **2001**.
- [24] „Standard Specification for Ultra High Molecular Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials“, ASTM D 4020, **2002**.
- [25] P. Eyerer, A. Frank, R. Jin., *Plastverarbeiter* **1985**, 36, 46.

- [26] S. Li, A. H. Burstein, *J. Bone Joint Surg. Am.* **1994**, 76, 1080.
- [27] S. Mori, H. G. Barth: „Size Exclusion Chromatography”, Springer Verlag, Berlin, **1999**.
- [28] W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, „Modern Size Exclusion Liquid Chromatography“, John Wiley & Sons, New York, **1979**.
- [29] G. Glöckner, „Polymer Characterization by Liquid Chromatography”, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [30] A.W. de Groot, W. J. Hamre, *J. Chromatogr. A* **1993**, 648, 33.
- [31] S. Pang, A. Rudin, *Polymer* **1992**, 33, 1949.
- [32] S. Pang, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46, 763.
- [33] T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W. W. Graessley, *Macromolecules* **2001**, 34, 6812.
- [34] S. Wu, D. Lilge, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 1753.
- [35] M. R. Ambler, *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, 21, 1655.
- [36] L.-P. Yu, J. E. Rollings, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33, 1909.
- [37] S. Podzimek, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 91.
- [38] M. Parth, N. Aust, K. Lederer, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2003**, 8, 175.
- [39] N. Aust, *J. Biochem. Biophys. Meth.* **2003**, 6, 323.
- [40] M. D. Zammit, *Polymer* **1998**, 39, 5789.
- [41] N. Aust, M. Parth, K. Lederer *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2001**, 6, 245.
- [42] H. G. Barth, F. J. Carlin, Jr., *J. Liq. Chromatogr.* **1984**, 7, 1717.
- [43] E. L. Slagowski, L. J. Fetters, D. McIntyre, *Macromolecules*, **1974**, 7, 394.
- [44] M. Zigon, N. K. The, C. Shuayo, Z. Grubisic-Gallot, *J. Liq. Chromatogr.* **1997**, 20, 2155.
- [45] P. J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* **1993**, 272, 1.
- [46] S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 1588.
- [47] S. Podzimek, T. Vlcek, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 454.
- [48] F. J. Stadler, J. Kaschta, H. Münstedt, F. Becker, M. Buback *Rheol. Acta*, **2009**, 48, 479.
- [49] M. Wintermantel, M. Antonietti, M. Schmidt *J. App. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1993**, 52, 91.
- [50] C. Johann, C., P. J. Kilz, *Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1991**, 48, 111.
- [51] D. J. Frater, J. W. Mays, C. J. Jackson *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 141.
- [52] M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, S. A. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, 32, 2629.

- [53] V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8619.
- [54] J. C. Giddings, *Sep. Sci.*, **1966**, *1*, 123.
- [55] K. D. Caldwell, L. F. Kesner, M. N. Myers, J. C. Giddings, *Science* **1972**, *176* (32), 296.
- [56] G. Liu, J. C. Giddings, *Chromatographia* **1992**, *34* (9-10), 483.
- [57] K.-G. Wahlund, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1332.
- [58] J. J. Kirkland, W. W. Yau, F. C. Szoka, *Science* **1982**, *215* (4530), 296.
- [59] M. Martin, *Sep. Sci. Technol.* **1982**, *19*, 685.
- [60] M. Martin, J. Hes, *Chromatographia* **1984**, *15*, 426.
- [61] M. E. Schimpf, K. D. Caldwell, J. C. Giddings, "Field-Flow Fractionation Handbook", Wiley & Sons, New York, **2000**.
- [62] S. Oh, D. Kang, S.-M. Ahn, R. J. Simpson, B.-H. Lee, H. M. Moon, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30* (7), 1082.
- [63] M.-A. Benincasa, V. Mazzoni, *J. Liq. Chromatogr.* **2007**, *30* (4), 453.
- [64] J. C. Giddings, S. K. Ratanathanawongs, M. H. Moon, *Kona* **1991**, *9*, 200.
- [65] K.-G. Wahlund, B. Wittgren, *Carbohydrate Polym.* **2000**, *43*, 63.
- [66] M. N. Myers, *J. Micro. Sep.* **1997**, *9*, 151.
- [67] M. Leemann, M. T. Islam, W. G. Haseltine, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1172*, 194.
- [68] M. E. Miller, J. C. Giddings, *J. Microcol. Sep.* **1998**, *10*, 75.
- [69] E. P. C. Mes, H. de Jonge, T. Klein, R. Welz, D. T. Gillespie, *J. Chromatogr. A* **2007** *1154*, 319.
- [70] J. Ulbricht: „Grundlagen der Synthese von Polymeren“, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**.
- [71] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289.
- [72] J. Porath, P. Flodin, *Nature* **1959**, *183*, 1657.
- [73] H. G. Barth, B. E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 445.
- [74] H. G. Barth B. E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 251.
- [75] B. Tartsch, Broschüre: „Triple Detection in der Gelpermeationschromatographie“ **2003**, <http://www.viscotek.com>.
- [76] K. F. Arndt, G. Müller: „Polymercharakterisierung“, Carl Hanser Verlag, München-Wien **1996**.
- [77] N. Böse, W.-M- Kulicke, *Coll. & Polym. Sci.* **1984**, *262*, 197.

- [78] F. H. Yin, C. G. Sun, A. Afacan, K. Nandakumar, K. T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 1369.
- [79] P. J. Wang, B. S. Glasbrenner, *J. Liq. Chromatogr.* **1987**, 10 (14), 3047.
- [80] V. Grinshpun, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2413.
- [81] P. M. James, A. C. Ouano, *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, 17, 1455.
- [82] M. Netopilík, M. Bohdanecký, P. Kratochvíl, *Macromolecules* **1996**, 29, 6023.
- [83] H. G. Barth, *Adv. Chem. Ser.* **1986**, 31, 213.
- [84] S. Podzimek, P. Lebeda, C. Johann, *LCGC North America* **2009**, 27 (1), 63.
- [85] J. C. Giddings, *J. Chromatogr. A* **1989**, 480, 21.
- [86] K. D. Caldwell, Y.-S. Gao, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1764.
- [87] M. E. Schimpf, *J. Chromatogr. A* **1990**, 517, 405.
- [88] J.C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1126.
- [89] J. C. Giddings, G. C. Lin, M. N. Myers, *J. Liq. Chromatogr.* **1978**, 1, 123.
- [90] M. Nguyen, R. Beckett, *Anal. Chem.* **2004**, 76 (8), 2382.
- [91] E. P. C. Mes, W. T. Kok, R. Tijssen, *Int. J. Polym. Anal. Char.* **2003**, 8 (2), 133.
- [92] J. Janca, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Tech.* **2002**, 25 (13-15), 2173.
- [93] I. A. Ananieva, M. Minarik, R. Boutin, O. A. Shpigun, J. Janca, *J. Liq. Chrom. Rel. Tech.* **2004**, 27 (15), 2313.
- [94] J. J. Kirkland, W. W. Yau, W. A. Doerner, J. W. Grant, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 1944.
- [95] J. J. Kirkland, C. H. Dilks Jr., W. W. Yau, *J. Chromatogr. A* **1983**, 255, 255.
- [96] F. J. F. Yang, M. N. Myers, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1974**, 46, 1924.
- [97] B. N. Barman, J. C. Giddings, *Langmuir* **1992**, 8, 51.
- [98] K. D. Caldwell, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 959.
- [99] R. Reschiglian, L. Pasti, F. Dondi, *J. Chromatogr. A* **1992**, 30, 217.
- [100] C. B. Fuh, M. N. Myers, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1992**, 64 (24), 3125.
- [101] C. B. Fuh, M. N. Myers, J. C. Giddings, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **1994**, 33 (2), 355.
- [102] C. B. Fuh, J. C. Giddings, *Biotech. Prog.* **1995**, 11 (1), 14.
- [103] Y. Jiang, A. Kummerow, M. E. Hansen, *J. Microcol. Sep.* **1997**, 9 (4), 261.
- [104] Y. Jiang, M. E. Miller, M. E. Hansen, M. N. Myers, P. S. Williams, *J. Magn. Mag. Mater.* **1999**, 194 (1-3), 53.
- [105] M .H. Moon, S. Kang, S. W. Lee, Y-S. Chang, *Anal. Chem.* **2001**, 73 (3), 693.
- [106] W.-S. Kim, M. Park, D. W. Lee, M. H. Moon, H. Lim, S. Lee, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378 (3), 746.
- [107] S. K. Ratanathanawongs, I. Lee, J. C. Giddings, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 472, 229.

- [108] J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Science* **1976**, 193 (4259), 1244.
- [109] J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Anal. Biochem.* **1977**, 81 (2), 395.
- [110] K.-G. Wahlund, H. S. Winegarner, K. D. Caldwell, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1986**, 58 (3), 573.
- [111] K.-G. Wahlund, A. Litzen, *J. Chromatogr. A* **1989**, 461, 73.
- [112] A. Litzen, J. K. Walter, H. Krischollek, K.-G. Wahlund, *Anal. Biochem.* **1993**, 212 (2), 469.
- [113] S. Lee, P.-O. Nilsson, S. Gunilla, K.-G. Wahlund, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1011 (1-2), 111.
- [114] H. L. Lee, J. F. G. Reis, J. Dohner, E. N. Lightfoot, *AIChE J.* **1974**, 20, 776.
- [115] P. Reschiglian, A. Zattoni, B. Roda, L. Cinque, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 47.
- [116] W. J. Lee, B. R. Min, M. H. Moon, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 3446.
- [117] R. H. Zhu, W. Frankema, Y. L. Huo, W. T. Kok, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 4581.
- [118] J. C. Giddings, *Sep. Sci. Tech.* **1978**, 13, 241.
- [119] J. C. Giddings, *Sep. Sci. Tech.* **1978**, 13, 637.
- [120] J. C. Giddings, *Sep. Sci. Tech.* **1983**, 18, 257.
- [121] J. C. Giddings, *Am. Lab.* **1992**, 24 (17), 20.
- [122] K. D. Caldwell, Z. Q. Cheng, P. Hradecky, J. C. Giddings, *Cell Biophys.* **1984**, 6 (4), 233.
- [123] X. Tong, K. D. Caldwell, *J. Chromatogr. B* **1995**, 674 (1), 39.
- [124] B. Chen, J. P. Selegue, *Anal. Chem.* **2002**, 74 (18), 4774.
- [125] B. N. Barman, M. N. Myers, J. C. Giddings, *Powder Tech.* **1989**, 59 (1), 53.
- [126] S. K. Ratanathanawongs, J. C. Giddings, *J. Chromatogr. A* **1989**, 467 (2), 341.
- [127] M. H. Moon, K. Kim, Y. Byun, D. Pyo, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Tech.* **1999**, 22 (18), 2729.
- [128] T. Tomida, B. J. McCoy, *AIChE J.* **1988**, 34 (2), 341.
- [129] P. L. Mills, M. P. Dudukovic, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1979**, 18 (3), 292.
- [130] S. Mori, *J. Liq. Chromatogr.* **1983**, 6 (5), 813.
- [131] S. Maezawa, T. Takagi, *J. Chromatogr.* **1983**, 280 (1), 124.
- [132] W. W. Yau, D. R. Hill, *Int. J. Polym. Anal. Char.* **1996**, 2 (2), 151.
- [133] P. Kratochvil: „Classical Light Scattering from Polymer Solutions”, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [134] J. Brandrup, E. H. Immergut, „Polymer Handbook”, Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [135] L. Senak, C. S. Wu, T. E. Smith, *Int. J. Polym. Anal. Char.* **2001**, 6 (5), 393.

- [136] A. Ortin, B. Monrabal, J. Montesinos, P. del Hierro, *Macromol. Symp.* **2009**, 282 (1), 65.
- [137] Z. Zhang, *Macromol. Symp.* **2009**, 282 (1), 111.
- [138] P. Montag, *The column* **2008**, 12, 14.
- [139] C. S. Young, J. W. Dolan, *LCGC North America*, **2003**, 21 (2), 120.
- [140] R. Peters, Y. Mengerink, S. Langereis, M. Frederix, H. Linssen, J. van Hest, S. Van der Wal, *J. Chromatogr. A* **2002**, 949, 327.
- [141] K. Rissler, *J. Chromatography, A* **1994**, 667 (1-2), 167.
- [142] J. Rashan Jr., R. Chen, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**, 44 (1), 23.
- [143] R. Schulz, H. Engelhardt, *Chromatographia* **1990**, 29 (11/12), 517.
- [144] B. T. Mathews, P. D. Higginson, R. Lyons, J. C. Mitchell, N. W. Sach, M. J. Snowden, M. R. Taylor, A. G. Wright, *Chromatographia* **2004**, 60, 625.
- [145] Produktbroschüre: „DAWN EOS”, Wyatt Technology, Deutschland, **1999**.
- [146] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1910**, 33, 1275.
- [147] M. v. Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 205.
- [148] M. v. Smoluchowski, *Phil. Mag.* **1912**, 23, 165.
- [149] J. W. Rayleigh, T. Strutt, *Phil. Mag.* **1899**, 47, 246.
- [150] C. V. Raman, *Ind. J. Phys.* **1927**, 2, 1.
- [151] P. Debye, *J. App. Phys.* **1944**, 15, 338.
- [152] P. Debye, *J. Phys. Coll. Chem.* **1947**, 51, 18.
- [153] P. Debye, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 680.
- [154] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1944**, 13 (4), 141.
- [155] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16 (12), 1093.
- [156] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301.
- [157] M. Andersson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* **2003**, 75 (16), 4279.
- [158] L. Senak, C. S. Wu, E. G. Malawer, *J. Liq. Chrom.* **1987**, 10 (6), 1127.
- [159] A. Wirsén, *Makromol. Chem.* **1988**, 189 (4), 833.
- [160] S. Pang, A. Rudin, *Poly. Mat. Sci. Eng.* **1989**, 61, 5.
- [161] G. Heinzmann, Broschüre: „Wie viele Messwinkel benötigt man in einem Lichtstreuungsdetektor?“ **2009**, <http://www.viscotek.com>.
- [162] B. Vollmert: „Grundriß der Makromolekularen Chemie“, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe **1979**.
- [163] P. J. Flory, *Angew. Chem.* **1975**, 22, 787.

- [164] H. G. Elias: „Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie“, Hüttig und Wepf Verlag, Heidelberg, **1981**.
- [165] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 48, 1.
- [166] Le Guillou, J. C. Zinn-Justin, *J., Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 95.
- [167] L. P. Yu, J. E. Rollings, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33 (6), 1909.
- [168] L. P. Yu, J. E. Rollings, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35 (4), 1085.
- [169] X. Zhu, *Polym. Deg. Stab.* **1997**, 57 (2), 163.
- [170] H.-Y. Shin, S.-Y. Bae, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108 (6), 3467.
- [171] J. J. Kirkland, C. H. Dilks Jr., S. W. Rementer, W. W. Yau, *J. Chromatogr. A* **1992**, 593, 339.
- [172] M.-K. Liu, J. C. Giddings, *J. Pharm. Biomed. Anal* **1993**, 11, 911.
- [173] S. K. Ratanathanawongs Williams, G. M. Raner, W. R. Ellis Jr., J. C. Giddings, *J. Micro. Sep.* **1997**, 9, 233.
- [174] J. J. Kirkland, C. H. Dilks Jr., S. W. Rementer, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1295.
- [175] J. C. Giddings, M. A. Benincasa, M.-K. Liu, P. Li, *J. Liq. Chromatogr.* **1992**, 15, 1729.
- [176] S. K. Ratanathanawongs Williams, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 6.
- [177] S. K. Ratanathanawongs Williams, J. C. Giddings, *Chromatographia* **1994**, 38, 545.
- [178] S. K. Ratanathanawongs Williams, J. C. Giddings, *J. Chromatogr.* **1989**, 467, 341.
- [179] H. Thielking, W. M. Kulicke, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1169.
- [180] A. Litzen, K.-G. Wahlund, *J. Chromatogr. A* **1991**, 548, 393.
- [181] M. Nilsson, S. Birnbaum, K.-G. Wahlund, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **1996**, 33, 9.
- [182] A. Litzen, M. B. Garn, H. M. Widner, *J. Biotechnol.* **1994**, 37, 291.
- [183] M. E. Schimpf, M. P. Petteys, *Coll. Surf. A: Physico. Eng. Aspects* **1997**, 120, 87.
- [184] B. N. Barman, E. R. Ashwood, J. C. Giddings, *Anal. Biochem.* **1993**, 212, 35.
- [185] P. J. M. Dycus, K. D. Healy, G. K. Stearman, M. J. M. Wells, *Sep. Sci. Technol.* **1995**, 30, 1435.
- [186] P. Li, M. Hansen, J. C. Giddings, *J. Liq. Chromatogr. A*, **1997**, 20, 2777.
- [187] M.-K. Liu, P. Li, J. C. Giddings, *Protein Sci.* **1993**, 2, 1520.
- [188] J. E. G. J. Wijnhoven, M. R. van Bommel, H. Poppe, W. T. Kok, *Chromatographia* **1996**, 42, 409.
- [189] F. M. Brower, H. W. McCormick, *J. Polym. Sci.* **1963**, 1, 1749.
- [190] R. Plepys, R. Waack, United States Patent 3560469, **1971**.

- [191] F. Dondi, G. Guichon: „Theoretical Advancement in Chromatography and Related Separation Techniques”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**.
- [192] J. V. Dawkins, M. Hemming, *Polymer* **1972**, *16* (8), 554-560.
- [193] Z. Grubisic P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Letters* **1967**, *6*, 753.
- [194] A. R. Weiss, E. Cohn-Ginsberge, *J. Polymer Sci., Part B: Polym. Letters* **1969**, *7*, 379.
- [195] C. J. B. Dobbin, A. Rudin, M. F. Tchir, *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 2985.
- [196] K.-H. Schimmel, E. Schröder, C. Chiang, *Acta Polymerica* **1984**, *36* (7), 381.
- [197] W. Heitz, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1975**, *277* (4) 1432.
- [198] L. H. Tung: „Fractionation of Synthetic Polymers”, Dekker, New York, **1977**.
- [199] T. Provder, H.G. Barth, M.W. Urban: „ACS Advances in Chemistry Series 247”, American Chemical Society, Washington DC, **1995**.
- [200] R. Lew, D. Suwanda, S. T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *35* (4), 1049.
- [201] J.C. Giddings, *J. Sep. Sci.* **1973**, *8*, 567.
- [202] J.C. Giddings, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 126.
- [203] J.J. Gunderson, *Anal. Chim. Acta.* **1986**, *1*, 189.
- [204] G. Stegeman, *Anal Chem.* **1994**, *66*, 1147.
- [205] M. E. Schimpf, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 117.
- [206] J.C. Giddings, *J. Sep. Sci.* **1975**, *10*, 447.
- [207] K. D. Caldwell, S. L. Brimhall, Y. Gao, J. C. Giddings, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 703.
- [208] T. Sato, A. Ohshima, *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 3094.
- [209] T. P. Lodge, N. A. Rotstein, S. Prager, *Adv. Chem. Phys.* **1990**, *79*, 1-132.
- [210] R. Lew, D. Suwanda, S. T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *35* (4), 1049.
- [211] R. Lew, P. Cheung, D. Suwanda, S. T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *35* (4), 1065.
- [212] J. Billiani, D. K. Lederer, *J. Liq. Chrom.* **1990**, *13* (15), 3013.
- [213] R. Lew, D. Suwanda, S. T. Balke, T. H. Mourey, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1993**, *52*, 105.
- [214] K. Lederer, I. Beytollahi-Amtmann, J. Billiani, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54* (1), 47.
- [215] U. Dayal, A. B. Mathur, R. C. Jain, *Macromol. Rep.* **1996**, *A33*, 243.
- [216] K. Takahashi, K. Kishine, S. Matsuyama, T. Saito, H. Kato, S. Kinugasa, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391* (6), 2079.
- [217] B. T. Mathews, P. D. Higginson, R. Lyons, J. C. Mitchell, N. W. Sach, M. J. Snowden, M. R. Taylor, A. G. Wright, *Chromatographia* **2004**, *60* (11/12), 625.

- [218] B. A. Kimball, M. A. Wendy . J. J. Johnston, *J. Liq. Chrom. Rel. Tech.* **2004**, 27 (12), 1835.
- [219] C. Vlebbe, P. A. Williams, *Anal. Chem.* **2000**, 72 (16), 3896.
- [220] J. C. Giddings, P. S. Williams, M. A. Benincasa, *J. Chrom.* **1992**, 627 (1-2), 23.
- [221] L. Pasti, D. Melucci, C. Contado, F. Dondi, I. Mingozi, *J. Sep. Sci.* **2002**, 25, 691.
- [222] M. Helmstedt, J. Stejskal, W. Burchard, *Macromol. Symp.* **2000**, 162, 63.
- [223] K. Lederer, N. Aust, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 33 (7), 927.
- [224] F. A. Messaud, R. D. Sanderson, J. R. Runyon, T. Otte, H. Pasch, S. K. Ratanathanawongs Williams, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34 (4), 351.
- [225] M. Shida, R. N. Shroff, L. V. Cancio, *Polym. Eng. Sci.* **1977**, 17 (11), 769.
- [226] W. K. Wong, S. B. Ohlsson, *PCT Int. Appl.* **1996**, 28.
- [227] W.-J. Wang, S. Kharchenko, K. Migler, S. Zhu, *Polymer* **2004**, 45 (19), 6495.
- [228] F. J. Stadler, C. Piel, W. Kaminsky, H. Muenstedt, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 209.
- [229] W. W. Yau, *Polymer* **2007**, 48 (8), 2362.
- [230] B. Wittgren, K.-G. Wahlund, M. Andersson, C. Arfvidsson, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2002**, 7 (1-2), 19.
- [231] H. Thielking, W.-M. Kulicke, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1169.
- [232] S. Mori, M. Ishikawa, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **1998**, 21 (8), 1107-1117.
- [233] B. Coto, J. M. Escola, I. Suarez, M. J. Caballero, *Polym. Test.* **2007**, 26 (5), 568-575.

Lebenslauf

Name und Adresse: Tino Otte
Gerlachshöhe 1a
64367 Mühlthal

Geburtsdatum: 31.10.1980

Geburtsort: Halberstadt

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule, Wehrdienst

26.06.1999 Abitur, Käthe-Kollwitz-Gymnasium Halberstadt
(Note: gut)

07/1999 – 04/2000 Bundeswehr, Sanitätsdienst

Akademische Ausbildung

10/2000 – 07/2002 Studium der Verfahrenstechnik,
Otto-von-Guericke Universität Magdeburg

10/2002 – 09/2005 Bachelor-Studium der Chemie,
Universität Leipzig

07/2005 – 09/2005 Bachelor-Arbeit:
„Untersuchungen zur Stabilität von Bindern und
Schichten in der Gussformherstellung“
(Note: sehr gut)

25.09.2005 Bachelor of Science Chemiker (Note: gut)

10/2005 – 07/2007 Master-Studium der Makromolekularen Chemie,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

10/2006 – 07/2007 Master-Arbeit:
„Untersuchungen zur Kettenverzweigung in 1,4-*cis*-
Polybutadienen aus komplex-koordinativer und
anionischer Polymerisation“ (Note: sehr gut)

19.07.2007 Master of Science Chemiker (Note: sehr gut)

08/2007 – heute Doktorand am Deutschen Kunststoff-Institut,
Darmstadt
Dissertation: „Charakterisierung von
ultrahochmolekularen Polyolefinen mit
Asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung und
Größenausschlusschromatographie“

Darmstadt, den 15. Februar 2010

Tino Otte
Gerlachshöhe 1a
64367 Mühlthal

15. Februar 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 15. Februar 2010

Tino Otte
Gerlachshöhe 1a
64367 Mühlthal

15. Februar 2010

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 15. Februar 2010